JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 20.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des zwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites, drittes und viertes Heft.

(10. August 1879.)

Seite

P. Claesson: Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Constitution der letzteren..... 1

M. Nencki und P. Giacosa: Giebt es Bacterien oder deren Keime in den Organen gesunder lebender Thiere?..... 34

H. Tornöe: Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition. II. Ueber die Kohlensäure im Seewasser..... 44

Joh. Stingl und Th. Morawski: Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff..... 76

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen. I. Ueber die Chloropurpureochromsalze..... 105

V. v. Richter: Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.

1) Jos. Klein: Ueber die Constitution der Desoxalsäure..... 146

2) J. Lewkowitsch: Zur Darstellung von Nitrofettsäuren..... 159

Seite

3) F. Barisch: Ueber die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure 173
4) M. Breslauer: Ueber einige Derivate des Epichlorhydrins 188
V. v. Richter: Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin 193
5) P. Hofferichter: Zur Synthese der Ketonsäuren 195
6) O. Seidel: Ueber Salze der Bleisäure 200
7) V. v. Richter: Zur Synthese der geschlossenen Benzolkette 205
H. Ost: Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Phenolnatron 208

Fünftes, sechstes, siebentes und achtes Heft.

(13. October 1879.)

Albr. Rau: Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur elektrochemischen Theorie. (Historisch-kritische Studie) 209
C. Laar: Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure 242
P. Fritzsche: Ueber Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömmlinge 267
P. Degener: Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf einige aromatische Sulfonsäuren 300
S. Byk: Ueber Entschwefelung von Rhodanguanidin 328
J. W. James: Ueber Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chloräthylsulfonsäure 351
W. F. Gintl: Chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunnquelle zu Marienbad in Böhmen 356
S. E. Simon: Ueber die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen 371
E. Drechsel: Elektrolytische Versuche; vorläufige Mittheilung 378
B. Freytag: Ueber einige Derivate der Propionsäure; vorläufige Mittheilung 380

Seite

P. Behrend: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole (in Erwiderung auf Versuche von Herrn P. Claesson)..... 382

Neuntes und zehntes Heft.

(11. November 1879.)

E. Schulze und J. Barbieri: Ueber die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen..... 385

R. Schneider: Ueber das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds 418

J. W. Gunning: Ueber die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff..... 434

M. Nencki und F. Schaffer: Ueber die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien..... 443

M. Nencki: Die empirische Formel des Skatols..... 466

E. Drechsel: Ueber Harnstoffpalladiumchlorür..... 469

O. Loew: Ueber die Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser..... 476

Berichtigungen..... 479

Register..... 480

Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Constitution der letzteren;

von

Peter Claesson.

I. Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole.

Diese Verbindungen sind nur unvollständig gekannt. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die mehrsäurigen Alkohole werden Aetherschwefelsäuren erhalten, deren Salze löslich und unkrystallisirbar sind, aber die Zusammensetzung der so gewonnenen Säuren entspricht nicht dem Sättigungswerthe der Alkohole. Dieses ist natürlich und steht in Zusammenhang mit den Verhältnissen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die einsäurigen Alkohole, wo die Reaction auch nicht vollständig ist. Das bei der Reaction sich bildende Wasser hindert in beiden Fällen die Vollendung der Einwirkung. In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole die Reaction vollständig ist. Sie vollzieht sich nach der Gleichung: $HO\,SO_2Cl + ROH = HO\,SO_2OR + HCl$. Ich werde hier zeigen, dass dieses auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die mehrsäurigen Alkohole der Fall ist. Auch hier werden Aethersäuren gebildet, deren Zusammensetzung in der That der Säurigkeit der Alkohole entspricht.

Chlorsulfonsäure löst mit Leichtigkeit die mehrsäurigen Alkohole, aber die Energie, mit welcher die Lösung geschieht,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 231.

und die Wärmeentwicklung, welche mit derselben verbunden ist, nehmen ab, je höher die Säurigkeit des Alkohols ist. In keinem Falle tritt dabei Zersetzung oder Dunkelfärbung ein. Die wässrigen Lösungen der vollständig gesättigten Aetherschwefelsäuren werden bei gewöhnlicher Temperatur Anfangs rasch, nachher langsamer zersetzt, unter Abgabe von Schwefelsäure und Bildung von Aetherschwefelsäuren niedrigeren Sättigungsgrades. Mannithexaschwefelsäure z. B. geht in einem Tage in Mannittetraschwefelsäure über. Beim Erwärmen verdünnter Lösungen werden alle diese Aetherschwefelsäuren zersetzt unter Regeneration des Alkohols. Die Salze der Aetherschwefelsäuren sind im Allgemeinen entweder amorph und dann äusserst leicht löslich, oder auch krystallisirbar und dann gewöhnlich schwer oder gar nicht löslich.

Im Nachstehenden werde ich die Darstellung und Eigenschaften der Aetherschwefelsäuren des Aethylenalkohols, des Glycerins, Erythrits, Mannits und Dulcits beschreiben.

Glycolmonoschwefelsäure.

Das Einzige, was man von dieser Aethersäure des Aethylenalkohols kennt, stützt sich auf Simpson's[1]) Versuche. Derselbe erhitzte ein Gemisch von Glycol und Schwefelsäure bis zu 150°, verdünnte mit Wasser, neutralisirte die Lösung mit kohlensaurem Baryt und dampfte bis zur Syrupconsistenz ab, wobei nach dem Abkühlen eine weisse Salzmasse von der Zusammensetzung $C_2H_4\begin{matrix}OH\\O\,SO_2\,O\,Ba_{1/2}\end{matrix}$ resultirt. Das eine Hydroxyl war somit intact geblieben.

Glycoldischwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Aethylenalkohol auf Chlorsulfonsäure wird Glycoldischwefelsäure gebildet, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

Völlig reines Glycol, aus Aethylenbromid durch Kochen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 146.

mit einer Lösung von kohlensaurem Kali dargestellt, wurde tropfenweise zu der mit Eis abgekühlten Chlorsulfonsäure gesetzt, bis eine Probe des Productes ohne Explosion von Wasser aufgenommen wurde, oder mit anderen Worten, bis die Chlorsulfonsäure zersetzt war, was dann eintrifft, wenn zu 2 Mol. Chlorsulfonsäure etwa 1 Mol. Glycol zugesetzt war. Jedem Tropfen Glycol folgt starke Chlorwasserstoffentwicklung. Nachdem die Reaction beendigt war, wurde die vollständig wasserklare Masse gelinde erwärmt unter gleichzeitigem Evacuiren, um den darin gelösten Chlorwasserstoff so vollständig als möglich zu entfernen. In dieser Weise wurde eine Flüssigkeit von ähnlicher Consistenz, wie Glycerin erhalten, die, unlöslich in Aether, erst beim Erhitzen auf 160° zersetzt wurde, und weder durch starkes Abkühlen, noch durch längeres Stehen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde darauf mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Da beim Zusatz von Wasser starkes Erhitzen eintrat, so wurde die Verdünnung in der Weise ausgeführt, dass die Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters auf Eisstücke getröpfelt wurde, wodurch man jede Erhitzung vermied.

Die Lösung des Barytsalzes wurde in gelinder Wärme concentrirt. Beim Abkühlen krystallisirt das Salz in haarfeinen verfilzten Nadeln.

Für die Analyse wurde das Salz noch einmal umkrystallisirt, so völlig chlorfrei erhalten und schliesslich über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

1) 0,996 Grm. gaben 0,221 Grm. CO_2.
2) 0,819 Grm. gaben 0,487 Grm. $BaSO_4$.
3) 0,7417 Grm. gaben 0,4395 Grm. $BaSO_4$.

Nach der Formel $Ba\begin{matrix}OSO_2O\\OSO_2O\end{matrix}C_2H_4 + 2H_2O$ ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und erhaltenen Werthen folgende:

	Berechnet.		Gefunden.	
Ba	137	34,86	34,96	34,84
C_2	24	6,11	6,05	—
H_8	8	2,04	—	—
S_2	64	16,28	—	—
O_{10}	160	40,71	—	—
	393	100,00		

Erhitzt man eine concentrirte Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so wird sie sauer und setzt schwefelsauren Baryt ab.

Mit Ausnahme des eben erwähnten Barytsalzes, sowie des Kali- und Bleisalzes krystallisiren die übrigen Salze der Säure entweder nicht oder höchst undeutlich.

Das Kalisalz krystallisirt in silberglänzenden Massen, welche aus dünnen Prismen bestehen, ist wasserfrei und wird nicht einmal beim Erhitzen auf 150° zersetzt. Es ist ebenso wie die übrigen Salze in Alkohol unlöslich.

0,469 Grm. gaben 0,273 Grm. K_2SO_4 = 26,12 pCt. K; für das wasserfreie Salz werden berechnet 26,22 pCt. K.

Folgender Versuch zeigt, dass die in Rede stehende Säure wirklich eine Aethersäure ist.

10 Grm. Aethylenalkohol wurden in Chlorsulfonsäure gelöst, wonach das Gemenge mit Wasser verdünnt und nach 12stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wurde. Nach Filtriren und Verdampfen des Filtrats bis zur Trockne wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach nochmaligem Verdunsten und Aufnahme mit Alkohol wurde destillirt, wobei 5 Grm. bei 197° siedenden Glycols erhalten wurden.

Aethylenalkohol reagirt somit auf Chlorsulfonsäure laut folgender Gleichung: $C_2H_4 . O_2H_2 + 2HOSO_2Cl = 2HCl + (HOSO_2O)_2C_2H_4$.

Glycerinmono-, di- und tri-schwefelsäure.

Die bei der Lösung des Glycerins in Schwefelsäure erhaltene Säure ist nach Pelouze[1]) eine Monoäthersäure, $HOSO_2O . C_3H_5 . O_2H_2$.

Chlorsulfonsäure giebt mit Glycerin die vollständige Glycerintriätherschwefelsäure $(HOSO_2O)_3C_3H_5$.

Das im Handel vorkommende reine Glycerin wurde erst durch Erhitzen im Vacuum wasserfrei gemacht. Es wurde nachher in der Weise zu Chlorsulfonsäure gebracht, dass

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 19, 210.

das Ende eines Glasstabes damit überzogen und in die Säure hereingeführt wurde. Das Glycerin löst sich rasch unter Entwicklung von Salzsäure auf. Als die wasserklare Masse dickflüssig war, und die Reaction anfing träge zu werden, wurde mit dem Zusatz des Glycerins aufgehört.

Nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der Concentration, krystallisirt die entstandene Glycerinschwefelsäure in glänzenden Massen von kleinen Prismen, und das Ganze wird bei hinlänglicher Concentration fest. Die krystallisirte Substanz wurde danach aus dem Gefäss herausgenommen und geschwind auf einer erst ausgeglühten und über Schwefelsäure erkalteten porösen Thonscheibe ausgebreitet. Diese wurde dann in einer Glocke über Schwefelsäure gesetzt, wonach die überschüssige Chlorsulfonsäure geschwind und vollständig absorbirt wird, und die gebildete Aethersäure als eine trockne schneeähnliche Masse zurückbleibt.

1) 1,3535 Grm. gaben 2,905 Grm. $BaSO_4$.
2) 1,025 Grm. gaben 0,388 Grm. CO_2 und 0,226 Grm. H_2O.
3) 0,9185 Grm. gaben 0,350 Grm. CO_2 und 0,223 Grm. H_2O.

Nach der Formel $(HOSO_2O)_3C_3H_5$ ist die Uebereinstimmung folgende:

			Gefunden.		
		Berechnet.	1.	2.	3.
C_3	36	10,84	—	10,32	10,39
H_8	8	2,41	—	2,44	2,69
S_3	96	28,91	29,47	—	—
O_{12}	192	57,84	—	—	—
	332	100,00			

Ausserdem enthielt die Säure 1,81 pCt. Chlor, welches wohl zum grössten Theil als freier Chlorwasserstoff darin enthalten war.

Glycerintrischwefelsäure verträgt nur geringe Erhitzung und wird dabei unter Bildung einer schwarzen humusähnlichen Masse zersetzt.

Die Säure absorbirt mit grösster Begierde Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Dieselbe geht bei der Lösung leicht in eine Säure von niedrigerem Sättigungsgrad über. Um dies zu

verhindern, wurde die Säure, mit Schnee gemengt, durch kohlensauren Baryt neutralisirt, und das Filtrat mit einer hinreichenden Menge absolutem Alkohol versetzt, wobei das Salz sich als eine ölähnliche Masse abschied. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wurde so lange repetirt, bis das Salz chlorfrei war. Hierauf wurde es wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, wobei es feste Form annahm. Durch Pulverisiren unter Alkohol wurde es schliesslich als ein feines, weisses, sandiges Pulver erhalten, welches im Vacuum längere Zeit getrocknet wurde.

1) 0,793 Grm. gaben 0,204 Grm. CO_2 und 0,101 Grm. H_2O = 7,01 pCt. C und 1,41 pCt. H.

2) 0,632 Grm. gaben 0,409 Grm. $BaSO_4$ = 38,05 pCt. Ba.

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Kohlenstoff ist hiernach 3 At. C, 1,43 At. Ba, mithin nahezu das für glycerinätherschwefelsauren Baryt berechnete.

Verfährt man nicht so vorsichtig beim Lösen der Säure in Wasser oder lässt man die mit Wasser verdünnte Säure einen Tag über stehen, so erhält man das Barytsalz der Glycerindiätherschwefelsäure, das im Uebrigen ganz dieselben Eigenschaften hat, wie das vorerwähnte Salz.

Die anderen Salze der Glycerintri- und dischwefelsäure sind eben so wenig krystallisirbar, wie das Barytsalz. Beim Eintrocknen im Vacuum werden sie in gummiähnlichen, oft halb durchsichtigen und hornartigen Massen erhalten, die an der Luft geschwind zerfliessen. Von Alkohol werden sie, wie bereits erwähnt, als öl- oder terpentinähnliche Massen gefällt.

Durch Erwärmen mit Wasser geht die Glycerintrischwefelsäure schliesslich in Glycerin und freie Schwefelsäure über. Um dieses zu zeigen, wurde die krystallisirte Säure in Wasser gelöst, und die Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt, zur Trockne im Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine dickflüssige, süss schmeckende Flüssigkeit zurück, die deutliche Acroleinreaction gab und

beim Erhitzen im Vacuum langsam verdunstete, alles Eigenschaften, die für Glycerin charakteristisch sind.

Erythritmonoschwefelsäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Erythrit ist von Hesse[1]) untersucht. Erythrit wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nach vorhergegangenem Erwärmen bis zu 60°, mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Das Filtrat wurde in gelinder Wärme, schliesslich über Kalk, verdunstet, wonach eine amorphe Masse zurückblieb, die analysirt wurde. Baryt- und Kalksalze wurden aus dem Bleisalz dargestellt und hatten dieselben Eigenschaften wie dieses. Für das Bleisalz wurde die Formel $C_6H_{22}Pb_3S_6O_{28} + 12H_2O$ aufgestellt, für die Baryt- und Kalksalze die analoge Formel + 6 Mol. Wasser.

Hiernach stehen der Kohlenstoff- und Metallgehalt im Verhältniss von 4 : 0,7 zu einander, das heisst die Säure war wesentlich eine Monoätherschwefelsäure, verunreinigt mit einer Diäthersäure. Was den gefundenen Wassergehalt betrifft, so ist es offenbar unrichtig, denselben Krystallwasser zu nennen, da die physikalische Beschaffenheit des Salzes ein vollständiges Trocknen in der Weise, wie Hesse es angegeben hat, nicht erlaubt.

Erythrittetraschwefelsäure.

Beim Lösen des Erythrits in Chlorsulfonsäure wird die vollständige Aethersäure, Erythrittetraschwefelsäure, gebildet.

Erythrit wird in Chlorsulfonsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff leicht und ohne die geringste Färbung gelöst. Die entstandene Aethersäure krystallisirt unmittelbar nach dem Auflösen des Erythrits und wird vom Ueberschuss der Chlorsulfonsäure in derselben Weise befreit, wie die krystallisirte Glycerinschwefelsäure. Man gewinnt sie dabei als eine schneeweisse Masse von kleinen prismatischen Kry-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 327.

stallen, die an der Luft schnell zerfliessen. Bei der damit vorgenommenen Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

1) 0,654 Grm. gaben 1,368 Grm. $BaSO_4$.

2) 0,6315 Grm. gaben 0,231 Grm. CO_2 und 0,128 Grm. H_2O.

Das Resultat der Analyse zeigt, dass es Erythrittetraschwefelsäure ist $(HOSO_2O)_4C_4H_6$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	10,86	9,98
H_{10}	10	2,26	2,25
S_4	128	28,96	28,72
O_{16}	256	57,92	—
	442	100,00	

Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit vielem Wasser wird Erythrit regenerirt. Es wurde nämlich nach Neutralisation mit kohlensaurem Barium, Filtration und Verdampfung bis zur Trockne ein Syrup erhalten, der bald krystallisirte; die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt des Erythrits.

Kalisalz, $(KOSO_2O)_4C_4H_6 + 4H_2O$. Die freie Säure wurde in eiskaltem Wasser gelöst, und die Lösung mit Kalihydrat neutralisirt, wonach das Kalisalz in Folge seiner Schwerlöslichkeit sogleich auskrystallisirte. Das Salz wurde wieder in warmem Wasser gelöst, und die Lösung zum langsamen Abkühlen hingesetzt, wobei das Salz in wasserklaren, sechsseitigen Tafeln anschiesst. Es ist in warmem Wasser leicht, in kaltem dagegen beinahe unlöslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser ohne tiefergehende Zersetzung.

1) 0,714 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,075 Grm. Gewichtsabnahme und 0,372 Grm. K_2SO_4.

2) 0,8515 Grm. gaben 0,227 Grm. CO_2 und 0,203 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	7,20	7,27
H_{14}	14	2,10	2,64
O_{20}	320	48,02	—
S_4	128	19,21	—
K_4	156,4	23,47	23,38
$4H_2O$	72	10,80	10,50
	666,4	100,00	

Barytsalz, $(Ba^{1}/_{2}OSO_2O)_4C_4H_6 + 4H_2O$. Erythrittetraschwefelsäure zeigt zu Barytsalzen ein ganz eigenthümliches Verhalten. Wird die freie Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so geht keine Spur von dem Baryt in Lösung über. Man erhält ein in Wasser und Säuren unlösliches Salz dieser Säure. Sogar eine Lösung von Chlorbarium wird von der Säure, ebenso wie von Schwefelsäure selbst gefällt. Versetzt man dagegen eine warme Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium, so erscheint kein Niederschlag, aber nach Verlauf einer Zeit krystallisirt gleichzeitig das Kali- und Barytsalz der Säure, das letztere in kugelförmigen Massen von kleinen, in Wasser völlig unlöslichen Nadeln. Rein und deutlich krystallisirt erhält man das Barytsalz, wenn die gemengten Lösungen von dem Kalisalz und überschüssigen Chlorbarium auf dem Wasserbade in einem Kolben erwärmt werden. Das Barytsalz setzt sich dann allmählich in deutlichen, in Wasser und Säuren unlöslichen Prismen ab. Getrocknet und analysirt lieferte das Salz folgende Werthe:

1) 0,834 Grm. gaben 0,502 Grm. $BaSO_4$.

2) 0,624 Grm. gaben 0,138 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	6,12	6,03
H_{14}	14	1,78	2,01
S_4O_{20}	448	57,15	—
Ba_2	274	34,95	35,39
	784	100,00	

Obwohl erythrittetraschwefelsaurer Baryt in Wasser völlig unlöslich ist, so setzt sich doch das Kalisalz dieser Säure sehr langsam mit Chlorbarium um. Aus gemischten Lösungen des Kalisalzes und anderer Metallsalze krystallisirt das Kalisalz unverändert aus. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten zum essigsauren Blei. Sei es, dass die freie Erythritschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt oder mit essigsaurem Bleioxyd versetzt wird, so wird ein vollständig unlösliches Bleisalz gefällt, aber in einer gemischten Lösung des Kalisalzes und essigsauren Bleies tritt weder Fällung, noch Umsetzung ein, sondern das Kalisalz

krystallisirt beim Erkalten wieder vollständig aus. Ich kann keine andere Gründe für diese Eigenthümlichkeiten angeben, als die Eigenschaft der Erythrittetraschwefelsäure, eine mit Schwefelsäure gleich starke Säure zu sein, sowie die beinahe vollständige Unlöslichkeit des Kalisalzes in kaltem Wasser.

Die übrigen Salze der Erythrittetraschwefelsäure sind mit Ausnahme des Silbersalzes, das schwer löslich ist, in Wasser leicht löslich.

Mannittrischwefelsäure.

Durch Lösen von Mannit in Schwefelsäure erhielt Favre[1]) nach Neutralisation des Productes mit Kalk und Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag von der Zusammensetzung von $4PbO, 2SO_3, C_6H_{10}O_4$. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd entsteht nach Berthelot[2]) ein Niederschlag von der Zusammensetzung: $5PbO, 2SO_3, C_6H_{10}O_4$. Knop und Schnederman[3]) neutralisirten eine Lösung von Mannit in Schwefelsäure nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser durch kohlensauren Baryt und liessen die so erhaltene Lösung in gelinder Wärme eintrocknen, wobei eine gummiähnliche Masse resultirte. Die Atomverhältnisse waren 6 At. C : 1,47 At. Ba ; 3,08 At. S. Nach diesen Analysen war Favre's und Berthelot's Säure eine Mannitdischwefelsäure, Knop's und Schnederman's eine Trischwefelsäure.

Mannithexaschwefelsäure.

Wie die vorhergehenden mehrsäurigen Alkohole löst sich Mannit in Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung oder tiefere Zersetzung auf. Die Lösung geht im Anfange rasch vor sich, wird aber mit

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 11, 77.
[2]) Daselbst 47, 336.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 51, 132.

zunehmender Concentration bedeutend verlangsamt, daher sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt wurde, was ohne Gefahr einer Zersetzung geschehen kann. Die bei der Lösung stattfindende Wärmeentwicklung ist kaum fühlbar.

Aus der Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure kann Mannit durch Verdünnung mit Wasser und längeres Erwärmen dieser Lösung regenerirt werden. Nach darauf folgender Neutralisation mit kohlensaurem Baryt, Filtration, Abdampfen bis zur Trockne und Extrahiren mit siedendem Alkohol krystallisirt der Mannit beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt mit dem des Mannits übereinstimmt.

Die Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure liess sich in keinerlei Weise zum Krystallisiren bringen. Da somit die gebildete Mannitschwefelsäure nicht in reiner Form erhalten werden konnte, so wurde sie in der Weise mit Wasser verdünnt, dass ich die Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure tropfenweise über Eisstücke flisssen liess, wodurch jede Spur von Wärmeentwicklung vermieden wurde. Die so gewonnene Lösung wurde nachher unmittelbar mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, darauf filtrirt.

Barytsalz, $(Ba_{1/2}OSO_2O)_6\,C_6H_8 + 5\,H_2O$. Wird die so erhaltene wasserklare Lösung des Barytsalzes mit absol. Alkohol in hinreichender Menge versetzt, so wird dadurch das Salz als ein Oel gefällt. Auf diese Weise dargestellt, hat es die Eigenthümlichkeit, von selbst in eine krystallinische, in Wasser und Säuren absolut unlösliche Modification überzugehen. Nach dieser Methode habe ich vier Mal das Salz dargestellt und immer mit demselben Resultat. Dieser Uebergang ist sehr in die Augen fallend, wenn man die weingeistige Flüssigkeit von dem ölartigen Salze abgiesst und letzteres mit einem Glasstabe etwas umrührt. Kleine feste Partikel fangen dann an, sich in dem Oel zu zeigen, und beinahe momentan ist Alles in ein grobkrystallinisches Pulver umgewandelt. Dasselbe tritt ein, wenn zu dem gefällten Oele Wasser gesetzt wird. Auch wenn die Lösung des Barytsalzes auf dem Wasserbade verdunstet wird, setzt sich

dasselbe unlösliche Salz aus der Lösung allmählich in krystallinischen Krusten ab.

Ich vermag keine andere Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung anzugeben, als den Uebergang von einem amorphen in einen krystallinischen Zustand in Folge der Aufnahme von Wasser.

Das Salz wurde mit Wasser gewaschen, bis es chlorfrei war, im Vacuum getrocknet und analysirt. Die Analysen 1, 2 und 3 sind mit Präparaten ausgeführt, die durch Abdampfen einer Lösung des Salzes auf dem Wasserbade erhalten waren, 4, 5 und 6 mit einem Präparat, welches ohne jede Erwärmung mit Alkohol gefällt war.

1) 1,5415 Grm. gaben 0,917 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,924 Grm. gaben 0,206 Grm. CO_2 und 0,160 Grm. H_2O.
3) 0,409 Grm. gaben 0,245 Grm. $BaSO_4$.
4) 0,895 Grm. gaben 0,5395 Grm. $BaSO_4$.
5) 0,823 Grm. gaben 0,493 Grm. $BaSO_4$.
6) 0,7815 Grm. gaben 0,179 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. H_2O.

Unter Benutzung obenstehender Formel des Salzes ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen folgende:

	Berechnet.		Gefunden.					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ba_3	411	35,52	34,99	—	35,22	35,44	35,22	—
C_6	72	6,22	—	6,08	—	—	—	6,24
H_{18}	18	1,56	—	1,92	—	—	—	1,72
O_{29}	464	40,10	—	—	—	—	—	—
S_6	192	16,60	—	—	—	—	—	—
	1157	100,00						

Das Salz ist, wie bereits erwähnt, absolut unlöslich in Wasser und Säuren, von Schwefelsäure wird es nur langsam und unvollständig zersetzt, unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und Regeneration des Mannits. Beim Erwärmen bis 100° wird es unter Schwärzung zersetzt.

Die übrigen Salze der Mannithexaschwefelsäure sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. Sie werden von Alkohol als ölige Substanzen gefällt, die erst bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form annehmen. Keins

derselben zeigt, wie das Barytsalz, die Neigung, in eine unlösliche Modification überzugehen.

Das Kalksalz, nach derselben Methode wie das Barytsalz dargestellt, bildet nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol ein feines amorphes Pulver, welches mit grösster Geschwindigkeit in der Luft zerfliesst. Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Calcium war 6 At. C : 3,06 At. Ca.

Diese Untersuchungen zeigen somit, dass bei der Lösung von Mannit in Chlorsulfonsäure Mannithexaschwefelsäure $(HOSO_2O)_6C_6H_8$ gebildet wird.

Polarisation der Säure. Um das Drehungsvermögen der Mannithexaschwefelsäure zu bestimmen, wurde eine bekannte Menge reinen Mannits in Chlorsulfonsäure gelöst und diese Lösung mit derselben Säure zu einem bestimmten Volum verdünnt, wonach das Drehungsvermögen der so gewonnenen Lösung mittelst eines Strobometers bestimmt wurde. Unter Benutzung der bekannten Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha V}{lp}$ sind die Werthe folgende:

p = 0,323 Grm. Mannit = 1,174 Grm. Mannithexaschwefelsäure.
V = 10 Ccm.
l = 1 Dm.
$\alpha_D = + 2^0 50'$.

Hieraus berechnet sich für die Hexaschwefelsäure;

$$[\alpha]_D = + 24^0 6'.$$

Da, wie besondere Versuche zeigten, das Drehungsvermögen der freien Säure und ihrer Salze nicht merkbar differirten, wurde auch das Drehungsvermögen der Säure durch Polarisation des Kalksalzes bestimmt.

p = 2,420 Grm. Kalksalz = 1,694 Grm. Mannithexaschwefelsäure.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 6^0 20'$,

woraus

$[\alpha]_D = + 25^0 6'$.

Die Differenz zwischen den beiden Versuchen liegt im Bereich der Beobachtungsfehler.

Mannittetraschwefelsäure.

Lässt man eine wässrige Lösung der Mannithexaschwefelsäure etwa 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, ehe sie mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wird, oder vermeidet man nicht so sorgfältig Wärmeentwicklung beim Auflösen der Säure in Wasser, so geht die Mannithexaschwefelsäure in Mannittetraschwefelsäure über.

Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Fällen mit Alkohol erhält man das Barytsalz dieser Säure als einen im Anfange öligen Niederschlag. Diese Operationen wurden wiederholt, bis das Salz chlorfrei war, wonach es noch mit Alkohol behandelt wurde, bis es ein feinpulveriges Aussehen bekommen hatte, und darauf längere Zeit im Vacuum getrocknet. Präparate von verschiedenen Darstellungen gaben bei der Analyse folgende Resultate:

1) 1,3992 Grm. gaben 0,4465 Grm. CO_2.
2) 0,969 Grm. gaben 0,511 Grm. $BaSO_4$.
3) 0,9175 Grm. gaben 0,296 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O.
4) 1,021 Grm. gaben 0,6025 Grm. $BaSO_4$.
5) 0,8743 Grm. gaben 1,021 Grm. $BaSO_4$.
6) 1,321 Grm. gaben 0,725 Grm. $BaSO_4$.
7) 0,601 Grm. gaben 0,207 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich folgender Procentgehalt:

	1. 2.	3. 4. 5.	6. 7.
Ba	34,57	34,69	32,32
C	8,70	8,80	9,38
H	—	1,82	2,09
S	—	16,04	—

Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Barium ist in

Anal. 1. 2.	6 : 2,08
„ 3. 4.	6 : 2,09
„ 7. 8.	6 : 1,80

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Schwefel ist in

Anal. 3. 5.	1,01 : 2,00.

Hieraus geht somit hervor, dass die Präparate von den Analysen 1, 2 und 3, 4, 5 Barytsalze der Mannittetraschwefelsäure waren, aber dass das Präparat von Analyse 7, 8

etwas Aetherschwefelsäure von einem noch niedrigeren Grad beigemengt enthielt.

Die übrigen Salze der Mannittetraschwefelsäure gleichen dem Barytsalz. Sie sind amorph, hygroskopisch und werden in trockner Form bei 100° zersetzt.

Polarisation der Säure. Das spec. Drehungsvermögen der Mannittetraschwefelsäure kann aus folgenden beobachteten Werthen berechnet werden.

p = 2,836 Grm. Barytsalz = 1,802 Grm. Säure.
V = 10 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 3^0 20'$,

woraus

$[\alpha]_D = + 9^0 9'$.

Die Tetraschwefelsäure hat somit ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen, als die Hexaschwefelsäure. Man kann auch mit dem Polariskop den gradweisen Uebergang der letzteren in die erstere verfolgen, was sich durch ein langsames Abnehmen des Drehungsvermögens kund giebt.

Dulcittrischwefelsäure.

Durch Lösen von Dulcit in Schwefelsäure erhielt Eichler eine Aetherschwefelsäure, die nach einer Analyse des Barytsalzes ein Gemenge von Dulcitdi- und trischwefelsäure war. Die Salze waren in Wasser äusserst leicht löslich und bildeten, mit Alkohol aus der Lösung gefällt, terpentinähnliche Niederschläge.

Dulcitanpentaschwefelsäure.

Dulcit löst sich, wie die früher erwähnten Alkohole, in Chlorsulfonsäure, aber hieraus kann Dulcit nicht regenerirt werden, sondern man erhält dabei Dulcitan. Wird nämlich eine Lösung von Dulcit in Chlorsulfonsäure mit Wasser versetzt und die so erhaltene Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, nachher mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und zur Trockne verdampft, so entzieht Alkohol daraus einen unkrystallisirbaren Syrup, welcher in jeder

Beziehung dem Dulcitan gleicht. Aus diesem setzten sich nach mehreren Tagen kleine, aber wohl ausgebildete Krystalle von Dulcit ab. Hieraus scheint hervorzugehen, dass bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dulcit ein Molekül Wasser abgetrennt, und eine Aetherschwefelsäure des Dulcitans gebildet wird. Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des aus der Säure dargestellten Barytsalzes.

Da die Lösung des Dulcits in Chlorsulfonsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, so wurde sie in derselben Weise, wie schon bei Mannithexaschwefelsäure erwähnt, mit Wasser versetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, welche Operation wiederholt wurde, bis das Salz chlorfrei war.

Nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol wurde es als ein hygroskopisches Pulver erhalten, das vor der Analyse längere Zeit im Vacuum getrocknet wurde.

1) 1,717 Grm. gaben 1,036 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,756 Grm. gaben 0,458 Grm. $BaSO_4$.
3) 0,8748 Grm. gaben 0,242 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. H_2O.

Diese Resultate stimmen mit den für dulcitanpentaschwefelsaures Barium $(Ba_{1/2}OSO_2O)_5C_6H_7 + 3H_2O$ berechneten Werthen überein. Da es unmöglich ist, diese Salze bei noch so langem Verweilen im Vacuum zum völlig constanten Gewicht zu bringen, so ist das Wasser nur als mechanisch gebunden anzusehen.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_6	72	7,53	—	—	7,53
H_{13}	13	1,36	—	—	1,63
$O_{23}S_5$	528	55,26	—	—	—
$Ba_2{}^1/_2$	342,5	35,85	35,47	35,62	—
	955,5	100,00			

Nach den Untersuchungen von Berthelot ist auch Dulcitan als ein fünfsäuriger Alkohol anzusehen, weil er ein Pentaacetat giebt. Hieraus folgt wieder, dass Dulcitan nicht als ein Anhydrid des Dulcits im eigentlichen Sinne angesehen werden darf, sondern als eine ungesättigte Verbindung aufzufassen ist.

Das Barytsalz ist auch in sehr concentrirter Lösung ohne merkbare Einwirkung auf die Polarisationsebene.

Hiermit ist dargethan, dass die Aetherschwefelsäuren, in richtiger Weise dargestellt, eben so genau die Säurigkeit der mehrsäurigen Alkohole zeigen, wie die Acetate.

II. Ueber die Aetherschwefelsäuren der Kohlehydrate.

Die Umsetzungsproducte der Kohlehydrate durch chemische Agentien sind im Ganzen sehr wenig studirt. Ihre Stellung im System der organischen Verbindungen lässt sich dennoch mit Sicherheit bestimmen, wenn auch ihre Constitution noch nicht experimentell festgestellt worden ist.

Seit Berthelot den Zusammenhang zwischen den Kohlehydraten und den mehrsäurigen Alkoholen nachgewiesen hat, ist die vorherrschende und best gegründete Vorstellung die, dass die Glykosen fünfsäurige Alkohole sind und zugleich einen Aldehydcomplex einschliessen. Alle bisher gesammelten Erfahrungen sprechen für eine solche Auffassung.

Von den Verbindungen der Kohlehydrate sind die Acetate die am besten gekannten. Schützenberger und Naudin[1]) haben aus Traubenzucker mittelst Essigsäureanhydrid ein Di-, Tri- und Tetra-Acetylderivat dargestellt, aus Rohr- und Milchzucker ein Octacetylderivat und aus den Kohlehydraten der Cellulosegruppe Triacetylderivate. A. Colley[2]) hat mittelst Chloracetyl und Traubenzucker ein Pentaderivat dargestellt, die von ihm sog. Acetochlorhydrose, $C_6H_7O\begin{matrix}(OAc)_4\\Cl\end{matrix}$, in welcher das Chlor durch Behandlung mit Salpetersäure durch das Radical (ONO_2) ersetzt werden konnte. Von Nitraten sind wenige dargestellt worden, und diese zeigen im Allgemeinen eine mit den Acetaten übereinstimmende Zusammensetzung.

Ueber das Verhalten der Schwefelsäure zu den Kohle-

---

[1]) Compt. rend. **68**, 814.

[2]) Chem. Centr. 1870, S. 178, und 1873, S. 246.

hydraten ist nur der Versuch von Peligot im Jahre 1839 bekannt. Er löste Traubenzucker in conc. Schwefelsäure, neutralisirte mit Kreide, worauf die Lösung erst mit essigsaurem Baryt und nachher mit basisch essigsaurem Blei gefällt wurde. Die letzte Fällung wurde im Vacuum schliesslich bei 170° getrocknet. Die Analyse ergab auf 6 Atome Kohlenstoff 0,24 At. Schwefel. Es geht hieraus deutlich hervor, dass der Traubenzucker bei der Lösung eine Zersetzung erlitten hatte, wodurch Verbindungen, fällbar mit basisch essigsaurem Bleioxyd, von ganz anderer Natur als die der Aetherschwefelsäuren entstanden waren.

Ich werde im Nachstehenden die Resultate mittheilen, die ich bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate erhalten habe. Sie stimmen mit denen von Colley überein.

Ueber Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Die Kohlehydrate Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose werden mit mehr oder weniger Leichtigkeit in Chlorsulfonsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung gelöst, und hierbei entsteht, wie unten gezeigt werden soll, ein und dasselbe Produkt, nämlich Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Der im Handel vorkommende, sogen. chemisch reine Traubenzucker wurde so fein wie möglich pulverisirt und im Vacuum getrocknet, wonach er bei der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zeigte. So präparirt wurde er in kleinen Portionen in Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Lösung geschieht unter ruhiger Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung. Bei gesteigerter Concentration wird das Product dickflüssig, und die Lösung geht träger von Statten, daher sie zweckmässig durch gelindes Erwärmen unterstützt wird. Man darf jedoch die Erwärmung nicht zu sehr steigern oder zu viel Zucker auf einmal zusetzen. Es tritt dann leicht vollständige Zersetzung ein unter gewaltsamer Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer kohligen Masse. Die Lösung von Traubenzucker in dieser

Säure verhält sich ähnlich wie explosive Körper, derart, dass, wenn an einem Punkte Zersetzung eintritt, diese sich geschwind und unter starker Wärmeentwicklung durch die ganze Masse fortpflanzt. In derselben Weise, wenn auch in schwächerem Grade, verhalten sich die Lösungen der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure. Dem zufolge muss die Auflösung des Traubenzuckers, sowie die der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure immer so geleitet werden, dass die organische Substanz in kleinen Portionen zu der Säure zugesetzt wird und nicht umgekehrt. Die so gewonnene Lösung von Traubenzucker in Chlorsulfonsäure färbt sich, wenn sie concentrirt ist, in der Regel etwas dunkel. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit krystallisirt daraus bei geeigneter Concentration eine Verbindung, zuweilen in grossen, durchsichtigen, viereckigen Prismen, oftmals doch in verworrenen Krystallmassen. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, wie früher bereits erwähnt, wobei sie vollständig farblos werden.

Dieselbe krystallisirte Verbindung wird aus einer Lösung von Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure gewonnen.

Dextrin, vorher durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, löst sich leicht in der Säure, und aus dieser Lösung krystallisirt die erwähnte Verbindung ziemlich rasch, wenn die geeignete Concentration getroffen ist.

Stärke (mit Alkohol behandelt und danach wohl getrocknet) verhält sich zu Chlorsulfonsäure in derselben Weise, wie Dextrin.

Auch Cellulose (schwedisches Filtrirpapier oder alte Leinwand durch Behandeln mit Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether gereinigt) löst sich, wiewohl etwas schwieriger, in der Säure. Die Lösungen von Stärke und Cellulose färben sich immer undurchsichtig tiefroth. Auch aus diesen Lösungen krystallisirt nach kürzerer oder längerer Zeit die erwähnte Verbindung.

Dass diese krystallisirten Verbindungen identisch sind, lässt sich mit Sicherheit aus der gleichen Zusammensetzung

hydraten ist nur der Versuch von Peligot im Jahre 1839 bekannt. Er löste Traubenzucker in conc. Schwefelsäure, neutralisirte mit Kreide, worauf die Lösung erst mit essigsaurem Baryt und nachher mit basisch essigsaurem Blei gefällt wurde. Die letzte Fällung wurde im Vacuum schliesslich bei 170° getrocknet. Die Analyse ergab auf 6 Atome Kohlenstoff 0,24 At. Schwefel. Es geht hieraus deutlich hervor, dass der Traubenzucker bei der Lösung eine Zersetzung erlitten hatte, wodurch Verbindungen, fällbar mit basisch essigsaurem Bleioxyd, von ganz anderer Natur als die der Aetherschwefelsäuren entstanden waren.

Ich werde im Nachstehenden die Resultate mittheilen, die ich bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate erhalten habe. Sie stimmen mit denen von Colley überein.

Ueber Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Die Kohlehydrate Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose werden mit mehr oder weniger Leichtigkeit in Chlorsulfonsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung gelöst, und hierbei entsteht, wie unten gezeigt werden soll, ein und dasselbe Produkt, nämlich Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Der im Handel vorkommende, sogen. chemisch reine Traubenzucker wurde so fein wie möglich pulverisirt und im Vacuum getrocknet, wonach er bei der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zeigte. So präparirt wurde er in kleinen Portionen in Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Lösung geschieht unter ruhiger Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung. Bei gesteigerter Concentration wird das Product dickflüssig, und die Lösung geht träger von Statten, daher sie zweckmässig durch gelindes Erwärmen unterstützt wird. Man darf jedoch die Erwärmung nicht zu sehr steigern oder zu viel Zucker auf einmal zusetzen. Es tritt dann leicht vollständige Zersetzung ein unter gewaltsamer Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer kohligen Masse. Die Lösung von Traubenzucker in dieser

Säure verhält sich ähnlich wie explosive Körper, derart, dass, wenn an einem Punkte Zersetzung eintritt, diese sich geschwind und unter starker Wärmeentwicklung durch die ganze Masse fortpflanzt. In derselben Weise, wenn auch in schwächerem Grade, verhalten sich die Lösungen der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure. Dem zufolge muss die Auflösung des Traubenzuckers, sowie die der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure immer so geleitet werden, dass die organische Substanz in kleinen Portionen zu der Säure zugesetzt wird und nicht umgekehrt. Die so gewonnene Lösung von Traubenzucker in Chlorsulfonsäure färbt sich, wenn sie concentrirt ist, in der Regel etwas dunkel. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit krystallisirt daraus bei geeigneter Concentration eine Verbindung, zuweilen in grossen, durchsichtigen, viereckigen Prismen, oftmals doch in verworrenen Krystallmassen. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, wie früher bereits erwähnt, wobei sie vollständig farblos werden.

Dieselbe krystallisirte Verbindung wird aus einer Lösung von Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure gewonnen.

Dextrin, vorher durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, löst sich leicht in der Säure, und aus dieser Lösung krystallisirt die erwähnte Verbindung ziemlich rasch, wenn die geeignete Concentration getroffen ist.

Stärke (mit Alkohol behandelt und danach wohl getrocknet) verhält sich zu Chlorsulfonsäure in derselben Weise, wie Dextrin.

Auch Cellulose (schwedisches Filtrirpapier oder alte Leinwand durch Behandeln mit Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether gereinigt) löst sich, wiewohl etwas schwieriger, in der Säure. Die Lösungen von Stärke und Cellulose färben sich immer undurchsichtig tiefroth. Auch aus diesen Lösungen krystallisirt nach kürzerer oder längerer Zeit die erwähnte Verbindung.

Dass diese krystallisirten Verbindungen identisch sind, lässt sich mit Sicherheit aus der gleichen Zusammensetzung

und dem gleichen specifischen Drehungsvermögen derselben schliessen.

Die aus Traubenzucker gewonnene krystallisirte Verbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,765 Grm. gaben 0,364 Grm. CO_2 und 0,149 Grm. H_2O.
2) 0,908 Grm. gaben 1,693 Grm. $BaSO_4$.
3) 1,037 Grm. gaben 0,290 Grm. AgCl und 1,913 Grm. $BaSO_4$.

Aus Dextrin erhaltenes Präparat gab:

4) 0,712 Grm. gaben 1,3385 Grm. $BaSO_4$.
5) 0,733 Grm. gaben 0,3425 Grm. CO_2 und 0,137 Grm. H_2O.

Aus Stärke gewonnenes Präparat gab:

6) 0,453 Grm. gaben 0,841 Grm. $BaSO_4$.
7) 0,8205 Grm. gaben 0,2655 Grm. AgCl.
8) 0,6165 Grm. gaben 0,280 Grm. CO_2 und 0,116 Grm. H_2O.

Aus Cellulose erhaltenes Präparat gab:

9) 0,9935 Grm. gaben 0,455 Grm. CO_2 und 0,192 Grm. H_2O.
10) 1,5395 Grm. gaben 2,842 Grm. $BaSO_4$.
11) 0,681 Grm. gaben 1,250 Grm. $BaSO_4$.
12) 0,752 Grm. gaben 0,2225 Grm. AgCl.

Folgende Tabelle giebt den aus diesen Analysen berechneten Procentgehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor an.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	12,97	—	—	—	12,74	—	—	12,38	12,49	—	—	—
H	2,16	—	—	—	2,25	—	—	2,09	2,14	—	—	—
S	—	25,60	25,10	25,81	—	25,52	—	—	—	25,41	25,21	—
Cl	—	—	6,91	—	—	—	8,00	—	—	—	—	7,30

Das Mittel dieser Analysen ist:

C	12,64
H	2,16
S	25,44
Cl	7,41
O	52,35
	100,00

Hieraus berechnet sich das Atomverhältniss

$$C_6 H_{12,31} S_{4,53} Cl_{1,19} O_{18,64}.$$

Da die Natur des Productes eine absolute Reinigung nicht erlaubt, so ist der Ueberschuss an Schwefel als von einer Verunreinigung durch Chlorsulfonsäure oder, vielleicht richtiger, Schwefelsäure herrührend zu betrachten. Wird somit

$HS_{1/2}O_2$ abgezogen, so erhält man als Formel der Verbindung $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$. Die für diese Formel berechneten Werthe sind:

C	13,89
H	2,12
S	24,70
O	52,45
Cl	6,84
	100,00

Die Einwirkung auf polarisirtes Licht wurde in zweierlei Weise ausgeführt. Theils wurde eine gekannte Menge der Kohlehydrate in Chlorsulfonsäure gelöst, diese Lösung mit derselben Säure bis auf ein bestimmtes Volum verdünnt und dann mit einem Strobometer untersucht; theils wurde eine bekannte Menge des krystallisirten Productes unter Abkühlung in Wasser gelöst und damit auf ein bekanntes Volum verdünnt. Das angegebene Drehungsvermögen ist das Mittel aus mehreren Versuchen, von denen jeder nicht genauer als $^1/_3{}^0$ ist. Die Zahlen folgen:

0,713 Grm. Traubenzucker von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ wurde in Chlorsulfonsäure gelöst und die Lösung polarisirt:

p = 0,713 Grm. Traubenzucker = 1,867 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 19^0\,50'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 71^0\,30'$.

0,615 Grm. reines Dextrin wurde in Chlorsulfonsäure gelöst, und die Lösung polarisirt:

p = 0,615 Grm. Dextrin = 1,968 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 13,5 Ccm.
$\alpha = + 21^0\,15'$.
l = 2 Dm.,

woraus:

$[\alpha]_D = + 73^0\,6'$.

Die Lösungen von Stärke und Cellulose konnten wegen der dunklen Farbe nicht polarisirt werden.

Die aus Dextrose und Chlorsulfonsäure erhaltene krystallisirte Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit der Vor-

sicht, dass die Lösung sich nicht erwärmte, und unmittelbar nachher polarisirt.

p = 1,6555 Grm. krystallis. Product = 1,4734 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 33,6 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 6^0 20'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 71^0 48'$.

Krystallisirtes Product aus Stärke wurde in derselben Weise behandelt:

p = 2,2245 Grm. krystallis. Product = 1,9785 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 33,6 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 8^0 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 72^0 6'$.

Krystallisirtes Product aus Cellulose gab:

p = 2,4535 Grm. = 2,1835 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 19^0 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 60^0 12'$.

Das optische Drehungsvermögen dieser sämmtlichen Lösungen nimmt mit der Zeit ab, wird aber nach Verlauf von etwa zwei Tagen constant. Wie ich nachher zeigen will, beruht dieses auf einer ähnlichen Dissociation, wie die bei Mannithexaschwefelsäure beobachtete. Das etwas geringere Drehungsvermögen bei dem Product aus Cellulose beruht augenscheinlich darauf, dass hier schon eine partielle Zersetzung eingetreten war.

Hieraus geht hervor, dass die aus Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose erhaltenen krystallisirten Producte identisch sind.

Ich werde nun zu einer Discussion der rationellen Zusammensetzung dieser Verbindung übergehen.

Die Zusammensetzung des aus der Säure gewonnenen Barytsalzes sowohl, wie die Regeneration von Dextrose beim

Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure zeigt, dass das Product eine Dextrosetetraätherschwefelsäure ist.

Bei Benutzung der gewöhnlichen Formel des Traubenzuckers, in welcher ein Kohlenstoffatom eine andere Function, als die übrigen hat, und in Anbetracht der obigen Angaben über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf mehrsäurige Alkohole lässt sich schliessen, dass es die vier Kohlenstoffatome sein müssen, welche am wenigsten von dem ungleich fungirenden sechsten beeinflusst werden, die mit Schwefelsäure combinirt sind. Die chemische Constitution der Dextrosetetraschwefelsäure kann also durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$CH_2 O SO_2 OH$
$CH O SO_2 OH$
$CH O SO_2 OH$
$CH O SO_2 OH$
$CH OH$
$CH O$

Es fragt sich nun, in welcher Weise das in den Complex eingehende Chloratom gebunden ist. Man kann sich dies auf zweierlei Weise denken. Entweder hat das Chloratom ein Hydroxyl ersetzt, welches mit Sulfuryl, SO_2, oder ein solches, das mit dem Complex CH verbunden ist.

Wenn man das Letztere annimmt, so wird die Verbindung analog zusammengesetzt sein, wie die von A. Colley erhaltene Acetochlorhydrose. Für diese Auffassung sprechen auch folgende Gründe.

Würde das in die Verbindung eingehende Chloratom an das Radical Sulfuryl gebunden sein, so wäre der Atomcomplex, SO_2Cl, durch eine gewöhnliche Aetherification unter Abtrennung von Wasser entstanden. Die bei den vorhergehenden Alkoholen gemachte Erfahrung lehrt aber, dass die Chlorsulfonsäure sich nur mit den einwerthigen Alkoholen zum kleinen Theil ätherificiren kann. Besagte Verbindung hält aber constant ein Atom Chlor.

Wäre das Chloratom mit SO_2 als SO_2Cl gebunden, so würde die Verbindung ein unangegriffenes Hydroxyl ent-

halten, was in allen vorhergehenden Fällen gegen die Erfahrung streitet.

Schliesslich müsste in Anbetracht davon, dass die Anhydride Dextrin, Stärke und Cellulose mit Chlorsulfonsäure dasselbe Product, wie Traubenzucker geben, unter Annahme eines Complexes SO_2Cl, die Chlorsulfonsäuren hydrogenisirend wirken, was von einer solchen Säure wie diese schwerlich erwartet werden kann.

Für die Annahme des Complexes SO_2Cl spricht hauptsächlich die Thatsache, dass das Chlor so lose gebunden ist, dass die aus der Säure dargestellten Salze chlorfrei sind. Andererseits gilt dasselbe von dem Chloratom in Acetochlorhydrose, welches auch lose gebunden ist.

Aus diesen eben angeführten Gründen halte ich die Verbindung für Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,Cl \\ CH\,O. \end{array}$$

Dextrosetetraschwefelsäure.

Wie oben gezeigt, erhält man Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure durch Lösen von Dextrose, Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure. Diese Verbindung zerfliesst sehr rasch an der Luft. Bei Zusatz von Wasser erfolgt eine bedeutende Wärmeentwicklung, welche von einer partiellen Zersetzung der Verbindung in freie Schwefelsäure und Aetherschwefelsäuren von niedrigerem Grad herrührt. Die hieraus durch Neutralisation erhaltenen Salze sind chlorfrei. Der Atomcomplex CHCl geht somit beim Lösen der Verbindung in Wasser in CHOH über. Erwärmt man verdünnte wässrige Lösungen der Säure längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird Traubenzucker regenerirt, was aus folgendem Versuche hervorgeht:

7,286 Grm. krystallisirte Säure, die nach der Analyse 2,115 Grm. Dextrose enthielt, wurde in Wasser gelöst, die Lösung längere Zeit erwärmt, schliesslich bis 50 Cc. verdunstet und polarisirt.

p = 2,115 Grm. Dextrose,
V = 50 Ccm.
l = 2,2 Dm.
$\alpha_D = + 5^0 15'$,

woraus:

$$[\alpha]_D = + 56^0 54'.$$

Das specifische Drehungsvermögen der Dextrose ist bekanntlich $= + 53^0 10'$.

Die Salze der Dextrosetetraschwefelsäure sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. In Alkohol völlig unlöslich, werden sie von demselben aus ihrer wässrigen Lösung als terpentinähnliche oder weiche fadenziehende Massen gefällt. Bei fortgesetzter Behandlung mit Alkohol gehen sie in ein sandiges Pulver über, das mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die verdünnten Lösungen können wenigstens ohne bedeutende Zersetzung bis zu 100° erhitzt werden, aber in trockner Form werden sie längst unterhalb dieser Temperatur zersetzt. In trockner Form werden sie sogar bei gewöhnlicher Temperatur von selbst zersetzt. Diese Zersetzung geht aber sehr langsam vor sich und wird erst nach längerer Zeit durch Schwärzung des Präparates bemerkbar.

Es ist schwierig, wenn nicht unmöglich, die Salze der Tetraschwefelsäure völlig frei von ätherschwefelsauren Salzen niedrigeren Grades zu bekommen. Es ist mir nicht geglückt, ein Barytsalz darzustellen, das auf 6 Kohlenstoffatome 2 Atome Ba enthielt. Der höchste Gehalt von Barium, der gefunden wurde, war $1^3/_4$ Atome, wie folgende Analyse ergiebt:

1) 0,941 Grm. gaben 0,538 Grm. $BaSO_4$ = 33,62 pCt. Ba.
2) 0,9733 Grm. gaben 1,1357 Grm. $BaSO_4$ = 16,03 pCt. S.
3) 0,6106 Grm. gaben 0,2259 Grm. CO_2 und 0,1188 Grm. H_2O = 10,08 pCt. C und 2,16 pCt. H.

Bei Polarisirung von diesem Salz wurde für die entsprechende Säure das spec. Drehungsvermögen + 51° erhalten.

In zwei anderen Präparaten hatte noch $^1/_4 SO_2O Ba_{\frac{1}{2}}$

sich von der Verbindung abgesondert, wie folgende Analysen zeigen:

1) 1,2185 Grm. gaben 0,6795 Grm. $BaSO_4$ = 32,77 pCt. Ba.
2) 0,786 Grm. gaben 0,307 Grm. CO_2 und 0,144 Grm. H_2O.

C = 10,65 pCt., H = 2,03 pCt. Hieraus wird berechnet 6 Atome C : 1,62 At. Ba.

Dextrosetrischwefelsäure.

Lässt man die wässrige Lösung der Dextrosetetraschwefelsäure einen Tag über bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht dieselbe in Trischwefelsäure über. Die Salze dieser Säure gleichen vollständig denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. Das Barytsalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,790 Grm. gaben 0,331 Grm. CO_2 und 0,148 Grm. H_2O.
2) 0,491 Grm. gaben 0,268 Grm. $BaSO_4$.

Nach der Formel $(Ba_{1/2}OSO_2O)_3C_6H_7O.O_2.H_2 + H_2O$ ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen folgende:

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	72	11,24	11,43
H_{11}	11	1,71	2,08
S_3O_{16}	352	54,97	—
$Ba_{1^1/_2}$	205,5	32,08	31,96
	640,5	100,00	

Bei Polarisation dieses Salzes wurde erhalten:

p = 2,265 Grm. Salz = 1,485 Grm. Säure.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 9^0 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 43^0 12'$.

Es ist schon erwähnt, dass das Drehungsvermögen der Tetrasäure den ersten Tag geschwind abnimmt, dass es aber nachher constant wird. Die Ursache ist ohne Zweifel der Uebergang der Tetrasäure in Trisäure.

Die Salze der Tri-, wie der Tetraschwefelsäure zeigen die eigenthümliche Eigenschaft, dass sie erst nach längere Zeit fortgesetztem Erwärmen mit einer Lösung von über-

mangansaurem Kali oxydirt werden. Es geht hieraus hervor, was auch die Erfahrung bestätigt, dass die Aldehydgruppe von ähnlichen Oxydationsmitteln, wie dieses, nicht oxydirt werden kann, ohne dass zugleich andere Complexe einer gleichzeitigen Oxydation unterworfen werden.

Die Salze der Dextroseschwefelsäuren werden von freien Alkalien zersetzt, wobei neben anderen Producten auch schwefelsaure Salze entstehen.

Ueber die aus Inulin, Rohr- und Milchzucker hervorgehenden Aetherschwefelsäuren.

Inulin wird mit grosser Energie von Chlorsulfonsäure gelöst. Die Säure muss dabei mit Eis abgekühlt werden, sonst tritt leicht vollständige Zersetzung ein. Die so erhaltene Lösung wird bei längerem Stehen zersetzt. Doch kann, wenn die Operation vorsichtig ausgeführt wird, eine ziemlich concentrirte Lösung gewonnen werden, ohne dass tiefere Färbung oder Zersetzung eintritt.

Das hieraus in oben beschriebener Weise dargestellte Barytsalz zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

1,6715 Grm. gaben 0,9385 Grm. $BaSO_4$ = 33,01 pCt. Ba.
1,180 Grm. gaben 0,427 Grm, CO_2 = 9,87 pCt. C.

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Kohlenstoff ist hiernach: 6 At. C : 1,75 At. Ba. Das Salz hat somit ganz dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure erhaltene. Man kann daraus schliessen, dass die Chlorsulfonsäure sich in analoger Weise zu Inulin oder, was dasselbe ist, zu Levulose verhält, wie zu Dextrose, und also isomere Verbindungen gebildet werden.

Die Polarisation gab folgendes Resultat:

p = 3,115 Grm. Salz = 1,972 Grm. Säure.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 3{,}3^0$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 11^0\,30'$.

Aus der Lösung einer bekannten Menge des Salzes wurde der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, die filtrirte

Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und bis auf ein bestimmtes Volum eingedampft. Die so erhaltene Lösung polarisirt negativ. Das daraus berechnete Drehungsvermögen für Levulose betrug —45°. Bekanntlich dreht reine Levulose stärker negativ, aber theils war die Zersetzung der Levuloseschwefelsäure nicht vollständig, theils nahm die Lösung beim Eindampfen eine etwas gelbe Farbe an, so dass man aus dem Versuche schliessen darf, dass Levulose mit allen ihren Eigenschaften aus der Verbindung mit Schwefelsäure regenerirt wird.

Berechnet man das spec. Drehungsvermögen für Dextrose und Levulose nach der Polarisation ihrer Aetherschwefelsäuren, so erhält man für Dextrose den Werth 205,5°, für Levulose + 32,5°. Die Differenz 173° unterscheidet sich nicht viel von der Differenz 159,5° zwischen dem Drehungsvermögen der freien Dextrose und Levulose. Hieraus scheint hervorzugehen, dass beim Lösen von Dextrose und Levulose in Chlorsulfonsäure das Drehungsvermögen um gleich viele Grade nach rechts vermehrt wird.

Rohrzucker löst sich anfangs klar in Chlorsulfonsäure, aber nach einigen Stunden fängt die Lösung an, dunkel zu werden, und schliesslich wird sie zersetzt. Das aus der farblosen Lösung dargestellte Barytsalz hatte dieselbe Zusammensetzung, wie das in ähnlicher Weise aus Dextrose oder Inulin gewonnene Barytsalz.

Es ist klar, dass Rohrzucker, wie die übrigen Anhydrokohlehydrate, bei der Lösung in Chlorsulfonsäure invertirt wird, so dass ein Gemenge von Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren entsteht. Auch wurden bei der Polarisation einer Lösung von Rohrzucker in Chlorsulfonsäure Zahlen erhalten, welche ungefähr in der Mitte zwischen den für Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren erhaltenen Zahlen liegen, wie folgender Versuch zeigt.

p = 0,627 Grm. Rohrzucker = 1,900 Grm. Monochloridtetraschwefelsäure.

l = 1 Dm.

V = 10 Ccm.

α_D = + 6° 45′,

woraus: $[\alpha]_D$ = + 36° 45′.

Das Mittel zwischen dem spec. Drehungsvermögen der Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren ist 41° 50′.

Milchzucker wird, wie die übrigen Kohlehydrate, leicht in Chlorsulfonsäure gelöst, und diese Lösung hat eine ziemlich grosse Beständigkeit. Wird dabei krystallisirter, also wasserhaltiger Milchzucker angewendet, so kann die Lösung nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei Anwendung von wasserfreiem Milchzucker krystallisirt die Lösung bei hinreichender Concentration zum Theil nach kürzerer oder längerer Zeit, und die von Mutterlauge in oben beschriebener Weise befreiten Krystalle zeigten sich bei näherer Untersuchung mit denen der Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure identisch. Sowohl die Zusammensetzung, wie die Einwirkung auf polarisirtes Licht ist dieselbe. Schliesslich giebt die Verbindung beim Kochen mit Wasser eine Zuckerart, die dasselbe Drehungsvermögen besitzt wie Dextrose, was aus folgenden Versuchen hervorgeht.

0,503 Grm. gaben 0,229 Grm. CO_2 und 0,094 Grm. H_2O = 12,41 pCt. C und 2,07 pCt. H.

0,562 Grm. gaben 1,036 Grm. $BaSO_4$ = 25,31 pCt. S.

Bei der Polarisation einer wässrigen Lösung der krystallisirten Säure wurde erhalten:

p = 1,644 Grm. = 1,464 Grm. reiner Verbindung.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
α_D = + 14° 30′.

woraus:

$[\alpha]_D$ = + 66° 50′.

Bei Polarisation nach vorhergegangener Zersetzung durch Erwärmen mit Wasser wurde erhalten:

p = 3,280 Grm. = 0,952 Grm. Dextrose.
V = 50 Ccm.
l = 2,2 Dm.
α_D = + 2° 15′,

woraus:

$[\alpha]_D$ = + 54° 54′.

Die bei der Invertirung entstandene Dextrose ist somit in Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure umgewandelt und herauskrystallisirt, während die Galactosetetraschwefelsäure in der Mutterlauge bleibt.

Wie bekannt, hat Fudakowsky vor mehreren Jahren in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass bei der Invertirung von Milchzucker zwei verschiedene Zuckerarten, α- und β-Galactose, entstehen. Vor etwa zwei Jahren hat er eine zweite Mittheilung über diese noch nicht abgeschlossene Arbeit veröffentlicht, nach welcher die β-Galactose als Traubenzucker angesehen wird, da sie eine mit Traubenzucker ähnliche Zusammensetzung hat und bei Behandlung mit Chlor und Silberoxyd Glukonsäure giebt. Eigenthümlicher Weise hat er das Drehungsvermögen nicht angegeben.

Die oben angegebenen Versuche bestätigen die Angaben Fudakowsky's auf's Vollständigste. Die beiden Componenten des Milchzuckers sind somit isomer, und der eine ist in allen Beziehungen identisch mit Traubenzucker.

Galactose giebt somit keine krystallisirte Aetherschwefelsäure. Da es sich aber zeigte, dass das aus der Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure erhaltene Barytsalz dieselbe Zusammensetzung hat, wie der dextroseschwefelsaure Baryt, so kann in ähnlicher Weise, wie bei Levuloseschwefelsäure, gefolgert werden, dass Galactoseschwefelsäure mit Dextroseschwefelsäure isomer ist.

Hier folgt die Analyse eines Barytsalzes, welches aus der Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure erhalten wurde.

0,761 Grm. gaben 0,430 Grm. $BaSO_4$ = 33,22 pCt. Ba.

0,919 Grm. gaben 0,363 Grm. CO_2 und 0,1605 Grm. H_2O = 10,77 pCt. C und 1,93 pCt. H. Hieraus wird berechnet: 1,62 At. Ba : 6 At. C.

Eine Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure zeigte ein bedeutend stärkeres Drehungsvermögen, als die Lösung von Traubenzucker.

p = 0,3645 Grm. Milchzucker = 1,048 Grm. Monochloridtetraschwefelsäure.

l = 1 Dm.

V = 10 Ccm.

$\alpha_D = + 12^0 15'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 117^0 15'$.

Hieraus berechnet sich $[\alpha]$ für Galactosemonochloridtetraschwefelsäure zu $+ 163^0 6'$.

III. Bemerkungen über die chemische Constitution der Kohlehydrate.

Aus Colley's, sowie aus den vorhergehenden Untersuchungen geht hervor, dass die Glykosen fünfsäurige Alkohole sind, dass aber in diesen fünf mit einander verbundenen Alkoholcomplexen einer insofern von den anderen verschieden ist, dass er bei Behandlung mit Acetylchlorid oder Chlorsulfonsäure in ein Chlorid von negativer Natur übergeht, während die übrigen Acetate oder saure Sulfate bilden. Ich habe auch zu zeigen versucht, dass der besonders fungirende Alkoholcomplex der Aldehydgruppe am nächsten liegen oder am meisten von ihr beeinflusst sein muss. Nun liegt die Annahme nahe, dass es dieser Alkoholcomplex ist, welcher bei dem Uebergang der Glykosen in Verbindungen der eigentlichen Zucker- oder Stärkegruppe, d. h. bei der Anhydridbildung betheiligt ist, und diese Annahme wird auch, wie es mir scheint, durch die Resultate der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrin oder Stärke in bester Weise unterstützt. Es entsteht hierbei nämlich dieselbe Verbindung, wie bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrose. Die Anhydridbildung wird somit aufgelöst, und die Chloridbildung geht in der fünften Gruppe der Alkoholcomplexe vor sich. Folgendes Schema möge hierbei benutzt werden:

1 CH_2OH
2, 3, 4 CHOH
5 CHOH
6 CHO.

Vorausgesetzt, dass die fünfte Gruppe sich bei der Anhydridbildung betheiligt, so wird diese letztere auch leicht erklärlich. Sei es, dass die Anhydridbildung mit einem der Complexe 1, 2, 3, 4 in demselben Molekül, wie bei den Stärkearten, oder mit demselben fünften Complexe in einem zweiten Molekül vorgenommen wird, so findet die Reaction einen Ausdruck in einer der folgenden Formeln:

$$1)\quad \begin{matrix}(1)\ CH_2\\(5)\ CH\end{matrix}\!\!>O + HOSO_2Cl = \begin{matrix}(1)\ CH_2OSO_2OH\\(5)\ CHCl\end{matrix}$$

$$2)\quad \begin{matrix}(2,3,4)\ CH\\(5)\ CH\end{matrix} O + HOSO_2Cl = \begin{matrix}(2,3,4)\ CHOSO_2OH\\(5)\ CHCl\end{matrix}$$

$$3)\quad \begin{matrix}(5)\ CH\\(5)\ CH\end{matrix} O + HOSO_2Cl + HCl = \begin{matrix}(5)\ CHCl\\(5)\ CHCl\end{matrix} + H_2SO_4.$$

Waren aber bei der Anhydridbildung nur die Gruppen 1, 2, 3, 4 betheiligt, so würde die Anhydridgruppe von der Säure so aufgelöst werden, dass beide Componenten in Aetherschwefelsäuren übergehen würden, was aber nicht ohne Mitwirkung von Wasser vor sich gehen kann, eine Annahme, die bei Anwesenheit der Chlorsulfonsäure, wie es mir scheint, unhaltbar ist.

Verhält es sich aber so, wie ich hier zu zeigen versucht habe, dass es immer der fünfte Alkoholcomplex ist, welcher bei der Anhydridbildung betheiligt ist, so geht hieraus hervor, dass die Verbindung zweier oder mehrerer Glukosemoleküle zu einer allein von der Polymerisirung der Aldehydgruppen unter sich bedingt wird, und dass somit der einzige Unterschied zwischen Dextrin, Stärke und Cellulose in einer mehr oder weniger weit gegangenen Polymerisirung besteht.

Ob eine solche Polymerisirung ohne vorhergehende Anhydridbildung vor sich gehen kann, ist schwierig zu entscheiden. Es liegen dafür keine bestimmten Thatsachen vor. Allerdings könnten solche gesucht werden sowohl in dem bekannten birotatorischen Vermögen des Traubenzuckers, wie in den Veränderungen des Drehungsvermögens von Levulose und Milchzucker. Jedenfalls ist eine ähnliche Polymerisirung unbeständiger Natur. Die Dauerhaftigkeit der Polymerisirung scheint zu erfordern, dass der fünfte Alkoholcomplex durch Anhydridbildung indifferent gemacht wird.

Resumé. Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylenalkohol, Glycerin, Erythrit und Mannit entstehen Aethylendischwefelsäure, Glycerintrischwefelsäure, Erythrittetraschwefelsäure und Mannithexaschwefelsäure. — Dulcit liefert Dulcitanpentaschwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate der Glykosegruppe entstehen wahrscheinlich isomere Verbindungen, nämlich Monochloridtetraschwefelsäuren, wenigstens ist dies der Fall bei der Einwirkung auf Dextrose, deren Aetherschwefelsäure krystallisirbar ist und folgende Zusammensetzung hat:

$$CH_2OSO_2OH$$
$$(CHOSO_2OH)_3$$
$$CHCl$$
$$CHO.$$

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Rohrzucker, Stärke und ähnliche Kohlehydrate werden diese erst invertirt, und dann Aetherschwefelsäuren von den dabei gebildeten Glykosen erzeugt.

Die Aetherschwefelsäuren der optisch wirksamen Alkohole und Kohlehydrate haben ein bedeutend verstärktes Drehungsvermögen nach rechts. Der Zuwachs ist derselbe oder nahe derselbe für Dextrose und für Levulose.

Fudakowsky's Angabe, dass Milchzucker ein Anhydrid von Traubenzucker und Galactose sei, ist richtig.

Die aus diesen Untersuchungen sich ergebende Zusammensetzung für Dextrose ist die gewöhnlich angenommene. Dextrin, Stärke und Cellulose geben bei vollständiger Invertirung nur Dextrose und entstehen durch Polymerisirung in der Aldehydgruppe und Anhydridbildung in dem dieser am nächsten liegenden Atomcomplex.

Die freien Aetherschwefelsäuren sind in wasserfreier Form entweder fest und krystallisirbar oder mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten. Bei Zusatz von Wasser tritt starke Erhitzung ein, und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine partielle Zersetzung in Alkohol und freie Schwefelsäure oder in Aetherschwefelsäure von niedrigerem Sättigungsgrade. Beim Erhitzen der wässrigen Lösungen tritt ohne Ausnahme eine vollständige Zersetzung unter Regeneration der Alkohole ein.

Die ätherschwefelsauren Salze sind entweder krystallisirbar mit allen Graden der Löslichkeit von äusserst leicht löslich bis vollständig unlöslich (einige Baryt- und Bleisalze)

oder auch amorph und dann zerfliesslich. Einige existiren in beiden Formen und sind somit dimorph. Die meisten krystallisirbaren Salze enthalten Krystallwasser. In concentrirten Lösungen werden sie bei 100° mehr oder weniger rasch zersetzt, ebenso tritt Zersetzung in fester Form bei dieser Temperatur ein. Einige werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, zersetzt.

Lund, im März 1879.

Giebt es Bacterien oder deren Keime in den Organen gesunder lebender Thiere?

von

M. Nencki und **P. Giacosa.**

Unter diesem Titel veröffentlichen die Herren John Chiene und J. Cossar Ewart im Journ. of Anat. and Physiol. (Vol. 13, p. 448, April 1878) Versuche, auf Grund welcher sie die obige Frage mit — nein — beantworten. Wir haben durch die Publication dieser Herren uns veranlasst gesehen, dieselbe einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und auf Grund unserer Versuche sagen wir, entgegen den Herren Chiene und Ewart — ja, es giebt Bacterienkeime in den gesunden Geweben lebender Thiere. Dass wir zu diesem Ausspruche berechtigt sind, soll in Folgendem bewiesen werden.

Den Fachgenossen auf diesem Gebiete ist es bekannt, dass der Streit: ob Bacterien, resp. deren Keime in gesunden Geweben lebender Thiere constant vorkommen, nicht neu ist. Es ist namentlich A. Béchamp in Montpellier, welcher in den letzten 20 Jahren in einer Reihe von Publicationen das Vorkommen von Mikrococcen (von ihm Microzymas genannt) in gesunden Geweben lebender Thiere constatirte und ihre Umwandlung im todten Gewebe (en dehors de l'économie) zu Torulaformen und Stäbchen (Bacterien) beschrieb. Nach unserer Ansicht liegt aber das Falsche in den Arbeiten Béchamp's darin, dass er die Coccen (Mikrozymas) als einen nothwen-

digen Bestandtheil der thierischen Zelle auffasst. Nach ihm bewirken die Mikrozymas die chemischen Processe in den Zellen und sind sogar „faiseurs de cellules". Zu dieser letzteren Behauptung wurde A. Béchamp veranlasst durch seine später von Pasteur als unrichtig bewiesene Beobachtung, dass aus den Mikrozymas Hefezellen entständen. Béchamp also, weil er eben die Mikrococcen als für die Thierzellen nothwendig auffasste, hat ihren parasitären Charakter verkannt. Deshalb wurden seine häufig unbewiesenen und den herrschenden Vorstellungen widersprechenden Ansichten, namentlich nachdem man ihm Ungenauigkeit im Beobachten nachgewiesen, entweder mit Misstrauen aufgenommen oder auch gänzlich ignorirt. Es hiesse jedoch das Kind mit dem Bade ausschütten, wollte man die verschiedenen in Montpellier angestellten und durch die Theorien Béchamp's veranlassten Arbeiten unbeachtet lassen. So finden wir in dem von Joseph Béchamp herausgegebenen Buche: „Les Microzymas. Montpellier et Paris 1875, p. 22" auch die Angabe, dass M. Servet, préparateur de M. Estor, a fait dans le laboratoire de ce professeur l'expérience suivante: Des organes divers, pris sur le vivant, sont plongés dans une solution d'acide chromique, c'est à dire dans un milieu où rien ne peut vivre, et examinés quelques temps après. La surface durcie laisse apercevoir les tissus normaux inaltérés; l'intérieur de ceux-ci protégés à la fois par la dissolution d'acide chromique et par la surface coagulé de l'organe, des bactéries à divers degrés de développement.

Unabhängig von den französischen Experimentatoren und hauptsächlich zu ihren Untersuchungen durch die Doctrinen der neueren Pathologie veranlasst, haben in Deutschland Billroth und Tiegel[1]) die These vertheidigt, dass im Gewebe und Blute lebender gesunder Thiere Spaltpilzkeime vorhanden seien. Die Versuchsanordnung Tiegel's war folgende: Die zu untersuchenden Organe oder durch einen glatten Messerschnitt getrennte Stücke derselben wurden einem eben getödteten, meist durch die Carotis entbluteten Thiere

---

[1]) Virchow's Archiv **60**, 453.

entnommen, möglichst rasch an einen vorher gut ausgekochten Seidenfaden gebunden und in 110—115° heisses, geschmolzenes Paraffin, je nach der Grösse des Stückes längere oder kürzere Zeit eingetaucht. Nachdem das an der Oberfläche haften gebliebene Paraffin erkaltet war, wurde das Eintauchen wiederholt, das Präparat jedoch sehr rasch wieder herausgenommen, um die anhaftende Paraffinkruste nicht wieder abzuschmelzen. Nur in der Absicht, die Paraffinkruste zu verstärken, wurde das Eintauchen noch einige Male wiederholt. Nachdem auch die letzte Schicht erkaltet war, wurde das ganze Präparat in eine grössere, eben im Erstarren begriffene (52° warme) Paraffinmasse versenkt und mit dieser erkalten gelassen. Die so erhaltenen Klötze wurden nach ihrem Erkalten eine bestimmte Zeit lang bei Temperaturen von etwa 30° aufbewahrt, dann zerschlagen und ihr Inhalt untersucht. Das starke Brühen der Organe sollte die von Aussen her auf die Oberfläche aufgefallenen Keime zerstören, und auch solche, die möglicherweise in der Zeit von der Eröffnung des Thieres bis zum Brühen schon bis zu einer gewissen Tiefe in das Organ eingedrungen sind. Es wurde nun folgendes allgemeine Resultat gewonnen. In Pankreas, Leber, Milz, Speicheldrüsen, Hoden, im Muskelfleisch und im Blut können sich, wenn die Klötze in einer Temperatur zwischen 20—30° gestanden haben, in der angegebenen Zeit von 4—12 Tagen Bacterien entwickelt haben. Am häufigsten ist dies der Fall mit dem Pankreas und finden sich in ihm auch verhältnissmässig die meisten Bacterien; am seltensten und in der geringsten Anzahl finden sie sich im Blute vor.

Obgleich Tiegel den Einwand, dass beim Erkalten der Paraffinklötze sich Risse und Sprünge bilden, wodurch das Eindringen von Bacterien aus der Luft ermöglicht wäre, berücksichtigte und ihn zu umgehen suchte (siehe S. 464 seiner Abhandlung), so wird doch dieser Umstand von den Mikrographen immer von Neuem als gegen die Zuverlässigkeit der Tiegel'schen Versuche sprechend, erhoben.[1]) Wir

[1]) Koch, Aetiologie d. Wundinfectionskrankheiten. Leipz. 1878.

wollen deshalb hier hervorheben, dass Dr. Burdon Sanderson[1]) die Tiegel'schen Versuche in der Weise wiederholte, dass das herausgenommene Organ sofort in auf 110° erhitztes Paraffin hineingeworfen wurde. Sobald die Masse erstarrte, wurde die Oberfläche mit venetianischem Terpentin bedeckt, um gegen die Möglichkeit der Inficirung, die beim Zerbersten der sich abkühlenden Paraffinoberfläche geschehen könnte, zu schützen. In einigen Versuchen wurde Oel bei der gleichen Temperatur als Ersatzmittel für das Paraffin angewendet. Burdon Sanderson giebt an, dass wenn nach 1—2 Tagen das zu Boden des Gefässes gefallene Organ aus dem Paraffin herausgenommen wird, die Oberfläche desselben in Folge der Hitze geronnen ist. Der centrale Theil aber hatte die blassrothe Farbe des ungekochten Gewebes und enthielt reichlich Bacterien in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung.

Hauptsächlich nun deshalb, weil die antiseptische Methode Lister's der Wundbehandlung so ausgezeichnete Erfolge aufzuweisen hat, war es den Herren J. Chiene und Cossar Ewart, trotz der Versuche Tiegel's und Sanderson's, nicht wahrscheinlich, dass die gesunden Organe lebender Thiere Bacterienkeime enthalten könnten. Nach Lister's Verfahren wird bekanntlich jede chirurgische Operation unter Verstäubung einer 5proc. Phenollösung ausgeführt. Die letztgenannten Autoren gingen daher von der Voraussetzung aus, dass in der Zeitdauer zwischen Herausnahme des Organs und Eintauchen in Paraffin Bacterienkeime aus der Luft auf die Gewebe fallen und so nachher die Fäulniss bewirken können. Dies sollte durch Anwendung des antiseptischen Verfahrens verhütet werden. Ihre Versuchsanordnung war daher folgende: Unter fortwährendem Verstäuben einer 5proc. Phenollösung wurde einem soeben getödteten Kaninchen die Bauchhöhle geöffnet und die Leber, Milz, Nieren und Pankreas herausgenommen. Die Leber wurde in mehrere Stücke zerschnitten, einige Stücke in antiseptische (d. h. in Phenollösung getränkte), andere dagegen

---

[1]) British Medical Journal, Jan. 26, 1878.

in unpräparirte Gaze gewickelt; wieder andere wurden in ausgeglühte Gefässe gethan, welche entweder durch Wolle, Gaze oder Glasdeckel beschützt wurden. Aehnlich verfuhr man mit den anderen Organen. Nach drei Tagen wurden die Organe untersucht und es zeigte sich, dass in all den Theilen, die in antiseptische Gaze gewickelt waren, keine Spur von irgend welchen ausgebildeten Bacterien zu finden war. Isolirte, bewegliche Körnchen waren zahlreich vorhanden, ihre Bewegung war aber eine einfach moleculare (Brownian nature). Die Herren Chiene und Ewart ziehen daher den Schluss, dass wenn die Organe augenblicklich nach dem Tode mit antiseptischen Vorsichtsmaassregeln behandelt werden, dann keine Spur von Bacterien zu finden sei; folglich auch weder Bacterien, noch deren Keime in den gesunden Organen der Thiere während des Lebens bestehen. Ist nun dieser Schluss berechtigt? Hindert das Einwickeln in die antiseptische Gaze auch nicht die Entwicklung der in den Geweben selbst enthaltenen Bacterienkeime?

Wir haben folgende Versuche angestellt:

In einem Becherglase von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt wurde leichtflüssige, bei 75° schmelzende Metalllegirung (Wood'sches Metall) auf 300—400° erhitzt. Sobald die Legirung auf etwa 150° erkaltete, wurde darauf eine Schicht 5proc. Phenollösung vorsichtig gegossen und durch Einstellen des Gefässes in kochendes Wasserbad das Metall flüssig erhalten. Hierauf wurde einem Kaninchen, dem vorher die Bauchwand geschoren und mit Phenollösung abgewaschen war, unter Phenolstäuben (5proc. Lösung) die Bauchhöhle geöffnet, ein grösseres Stück Leber herausgeschnitten, dasselbe mit einer Pincette gefasst, in die Wood'sche Legirung eingetaucht und so lange hinabgedrückt, bis das erkaltende Metall fest um das Gewebe und die Pincette erstarrte. Sodann liessen wir das Ganze bis zu 4 Tage lang bei 40° stehen. Dass das Metall beim Erstarren Sprünge oder Risse bekommen würde, war nicht zu befürchten; aber auch für den Fall befand sich über dem Metall ununterbrochen eine 3—5 Ctm. hohe Schicht einer concentrirten Phenollösung, die jedes Eindringen von Keimen aus der Luft unmöglich gemacht

haben würde. Eine höchst einfache und nicht minder tadellose Versuchsanordnung war folgende: Ein grösseres, eisenemaillirtes Gefäss (*a*) (siehe beistehende Zeichnung) wurde bis zu zwei Drittel mit reinem Quecksilber gefüllt. Hierauf wurde ein 5 Ctm. weites Glasrohr, dessen eines Ende rund zugeschmolzen, das andere aber offen und glatt abgeschliffen war, ebenfalls mit reinem Quecksilber gefüllt, mit einer Glasplatte geschlossen und in das Gefäss (*a*) eingetaucht, hierauf das Ganze erhitzt, bis das Gefäss (*b*) etwa bis zu einem Dritttheil mit Quecksilberdampf erfüllt war. Wenn demnach irgend welche Bacterienkeime in dem Cylinder (*b*) enthalten gewesen wären, müssten sie sicher durch das siedende Quecksilber zerstört worden sein. Man liess nun erkalten, wobei sich das Quecksilber wieder in dem Cylinder (*b*) condensirte, und als die Temperatur in dem Aussengefässe etwa 120° hatte, wurde es mit einer 5proc. Phenollösung übergossen. Unter den gleichen Cautelen und Anwendung des ganzen antiseptischen Apparates wurde irgend ein inneres Organ einem soeben getödteten Kaninchen (Leber, Herz, Niere, Milz) entnommen und mit einer Pincette in das für den Moment etwas schief geneigte Gefäss (*b*) geführt, wo es nach oben stieg und daselbst verblieb. Der Apparat wurde dann ebenfalls ein bis mehrere Tage lang bei 40° stehen gelassen.

Das Ergebniss von auf die eine oder andere oben angeführte Weise angestellten Versuchen war immer zu Gunsten der Annahme, dass in dem gesunden Gewebe lebender Thiere Bacterien enthalten sind. Schon nach 24stündigem Stehen bei 40° zeigten alle die untersuchten Organe, wie Leber, Niere, Milz, Herz intensiv fauligen Geruch und unzählige Spaltpilze in verschiedensten Formen. Besonders geeignet zur Demonstration dieser Thatsache ist die Versuchsanordnung mit dem Quecksilbergefäss. Da das Hg unter der schützenden Phenolschicht bis auf 40° abgekühlt werden kann, so verliert das eingetauchte Organ kein Wasser, und auch die in ihm enthaltenen Bacterienkeime werden nicht zerstört, wie das theilweise bei den Versuchen mit Paraffin und Wood'schem Metall der Fall ist. Der Beginn der putriden Zersetzung wird durch die Gasentwicklung angezeigt, welche das Quecksilber herunterdrückt. Bei Organen, wie Pankreas und Leber, stellt sich die Fäulniss mit der gleichen Präcision ein, wie wenn diese Organe an der Luft in offenen Gefässen ständen. Bei den Nieren haben wir den Beginn der Gasentwicklung schon in der zehnten Stunde, beim Herzen erst in der achtzehnten Stunde gesehen.

Auch beim Einschmelzen der Organe in Wood'sches Metall stellt sich die Fäulniss regelmässig ein, vorausgesetzt, dass das Organ nicht zu klein war. Als wir nach 2—3 Tagen das Metall auf dem Sandbade wieder schmolzen, waren die Gewebe, wie z. B. Leber, Niere, mit verschiedenen Formen lebhaft beweglicher Spaltpilze ertüllt. Kleinere Organe, wie Kaninchenpankreas oder Niere, eignen sich zu diesen Versuchen nicht; denn obgleich wir nach dem Eintauchen der Milz das Metall möglichst rasch abkühlten, so fanden wir doch beim Aufschmelzen der Legirung das Organ ganz durchkocht und folglich auch keine Bacterien. Da die Herren Chiene und Ewart das negative Ergebniss ihrer Versuche der Anwendung der antiseptischen Methode zuschreiben, so halten wir es für nöthig, hervorzuheben, dass in unseren Versuchen dem Lister'schen Verfahren volle Rechnung getragen wurde. Alle zu den Versuchen verwendeten Gefässe wurden vorher mit 5proc. Phenollösung ab-

gewaschen; ebenso wurden die Instrumente direct aus einer 5proc. Phenollösung herausgenommen. Prof. Kocher, Director der hiesigen chirurgischen Klinik, der an diesen Versuchen lebhaften Antheil nahm, hat häufig die Herausnahme der Organe und Eintauchen derselben, sei es in Wood'sches Metall oder unter Quecksilber, genau wie bei einer chirurgischen Operation nach Lister's Methode besorgt. Weshalb ist denn aber die Fäulniss in den Versuchen der Herren Chiene und Ewart ausgeblieben? Dass weder Verstäuben, noch eine momentane Berührung mit Phenollösung die Keime in den Geweben gänzlich tödtet, geht aus unseren Versuchen hervor, wo die Organe durch die Phenollösung hindurch in Wood'sches Metall, oder unter Quecksilber eingebracht wurden und doch Bacterienentwicklung und übler Geruch eingetreten sind. Anders verhält es sich wohl, wenn das Bacterienkeime enthaltende Organ längere Zeit hindurch mit einem mit Phenollösung getränkten Gegenstande in directer Berührung bleibt. Prof. Kocher hat die Versuche der Herren Chiene und Ewart wiederholt und ihre Resultate bestätigt gefunden. Es wurde unter Phenolverstäubung z. B. Leber einem frisch getödteten Kaninchen entnommen und in Phenolgaze, sodann Watte, schliesslich Transparentleinwand eingewickelt und bei 40° 2 Tage lang gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit zeigte die Leber keine Fäulniss, weder Bacterien, noch üblen Geruch. Als wir aber die Leber, die einen schwachen Geruch nach Phenol besass, mit etwas Wasser abspülten und das filtrirte Spülwasser durch Erhitzen bis zum Sieden enteiweissten, so gab das eiweissfreie Filtrat, mit Bromwasser versetzt, einen reichlichen Niederschlag von Tribromphenol. — Weshalb also in diesem Falle die Fäulniss ausgeblieben ist, war klar. Wir wiederholten den Versuch vollkommen ceteris paribus, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass die herausgenommene Leber, statt direct in Phenolgaze eingewickelt zu werden, zwischen zwei genau auf einander passende Uhrgläser, die vorher in Phenollösung lagen, und dann über freier Flamme rasch getrocknet wurden, gebracht wurde. Nach 2 Tagen waren in der Leber neben Coccen und Streptococcen Stäbchen und

Köpfchenbacterien vorhanden. Damit dieser letzte Versuch gelingt, ist es nothwendig, dass die Uhrgläser nicht zu klein und gut auf einander geschliffen sind.

Die Herren Chiene und Ewart führen einen Versuch an, wo sie in eine Niere durch die Nierenarterie eine bacterienhaltige Lösung einspritzten, und in antiseptische Gaze einwickelten. In dieser Niere fand Fäulniss statt. Dieser Versuch kann aber eigentlich nicht als Controlversuch gelten, denn zur Tödtung bereits entwickelter Bacterien sind jedenfalls grössere Mengen Phenol nöthig, als wie zur Abhaltung der Entwicklung von in Geweben enthaltenen Keimen.

Es ergiebt sich hieraus, dass obgleich die Bacterienkeime in den Geweben lebender Thiere constant vorkommen, die antiseptische Wundbehandlung durchaus begründet ist. Unser Verständniss der ausgezeichneten Erfolge des Lister'schen Verfahrens wird dadurch nur klarer, denn wir finden, dass nicht allein durch das Verstäuben des Phenols während der Operation und durch Anlegen des antiseptischen Verbandes die in der Luft vorhandenen Keime abgehalten werden, sondern dass auch durch Imbibition der Wunde von dem Verbande aus mit der fäulnisswidrigen Substanz die im Gewebe selbst enthaltenen Keime unschädlich gemacht werden.

Untersucht man bei starken Vergrösserungen die Gewebe, z. B. Leber oder Pankreas soeben getödteter Thiere, so findet man um die Zellen herum in grosser Menge kleine Kügelchen von 0,5—2 Mikrometer im Durchmesser. Sie wurden früher „körniger Detritus" genannt. In dem Buche von Béchamp sind diese Körnchen abgebildet und als Mikrozymas bezeichnet. Wie der eine von uns[1]) schon früher hervorgehoben hat, finden sich jedoch in frischen, gesunden Geweben keine entwickelten Formen der Spaltpilze, wie etwa Stäbchen oder Ketten von Coccen oder Bacterien. Erst 2—4 Stunden nach dem Tode werden die Torulaformen und noch später die cylindrischen Stäbchen sichtbar. Wir

[1]) M. Nencki: Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. S. 35.

sind deshalb geneigt anzunehmen, dass in den gesunden Geweben lebender Thiere nicht fertig entwickelte Bacterien, sondern vorwiegend deren Keime (Sporen) enthalten seien. Wenn aber aus kleinen Kügelchen (Sporen) sich später Stäbchen entwickeln, so ist damit nicht gesagt, dass sie alle als Sporen von Mikrobacterien oder Bacillen zu betrachten seien. Vor Kurzem[1]) hat der eine von uns aus einem eitrigen, pleuritischen Exsudat die charakteristischen Fäulnissprodukte, wie Indol und Phenol dargestellt, während die in dem Eiter vorhandenen Organismen einzig und allein durch die Kügelchen von 0,5—1 Mikrometer im Durchmesser repräsentirt waren. Eine Unterscheidung zwischen den Mikrococcen und den als Sporen der Stäbchen zu betrachtenden Kügelchen ist vorläufig nicht möglich.

In unseren Versuchen betrug die Zeitdauer von der Eröffnung der Leibeshöhle des Kaninchens bis zum Eintauchen der Leber unter Quecksilber oder Wood'sches Metall nur 20—30 Secunden. Es ist schon deshalb höchst unwahrscheinlich, dass die nachher eingetretene Fäulniss durch Anfliegen von in der Luft enthaltenen Keimen bewirkt worden sei. Wäre dies der Fall, so müsste in der That die Luft mit Bacterien und ihren Keimen in einer Weise erfüllt sein, wie dies unseren bisherigen Erfahrungen gänzlich widerspricht. Es wäre dann vollständig unbegreiflich, dass bei einer derartigen Verbreitung der Spaltpilze und deren Keime gerade unsere Gewebe frei davon sein sollten. Wir haben absichtlich unsere Versuche in einem Zimmer ausgeführt, in welchem gar keine Untersuchungen über Spaltpilze angestellt werden; auch die Kaninchen wurden nicht im Laboratorium gehalten, sondern stets frisch vom Markt zu den Experimenten geholt. Direct angestellte Versuche zeigten, dass in unserem Laboratorium, wo seit Jahren ununterbrochen Untersuchungen über Fäulniss angestellt werden, die Luft mehrere Stunden durch eine Nährlösung geleitet werden musste, ehe dieselbe mit Fäulnissbacterien inficirt wurde.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 355.

[2]) Vgl. auch F. Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen. I. Bd. 3. Heft, S. 147.

In der Wissenschaft haben sich die Theorien nach den Thatsachen zu richten und nicht umgekehrt. Die Doctrinen der Pathologie müssen die Thatsache, dass die gesunden Gewebe lebender Thiere Bacterienkeime enthalten, anerkennen und sie beim Forschen nach den Ursachen der Infectionskrankheiten in Betracht ziehen. Es ist uns übrigens unverständlich, weshalb die Vertheidiger des „contagium vivum“ sich so sehr gegen die Anerkennung dieser Thatsache sträuben. Das Vorkommen der Keime gewöhnlicher Fäulnissbacterien beweist nicht, dass bestimmte pathogene Spaltpilze in den gesunden Geweben enthalten seien. Im Gegentheil, erst dadurch, dass es bewiesen ist, dass die Keime der gewöhnlichen Fäulnissbacterien in gesunden Geweben constant vorkommen, gewinnt die Ansicht, dass die Ursache verschiedener Infectionskrankheiten gewisse Formen der Spaltpilze sind, eine positive Basis. Denn wenn man weiss, dass die gewöhnlichen Fäulnissbacterien von den Athmungs- und Verdauungswerkzeugen aus in die sämmtlichen Gewebe unseres Organismus eindringen können, so ist die Lehre vom „contagium vivum“ nur eine nothwendige Consequenz davon.

Bern, im Juni 1879.

Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition;

von

Hercules Tornöe.

2. Ueber die Kohlensäure im Seewasser.

Von allen Chemikern, welche vor der im Jahre 1872 ausgesendeten Pommeraniaexpedition Untersuchungen über die Luft im Seewasser angestellt haben, wurden neben der Bestimmung der Sauerstoff-Stickstoffmenge auch noch Messungen der bei dem Auskochen ausgetriebenen Kohlensäure angestellt; die auf diese Weise gefundenen Werthe wurden auch regelmässig unter den Resultaten als gesammte Menge

der im Meereswasser aufgelösten Kohlensäure aufgeführt, sei es nun, dass dieselbe als freies Gas oder in Carbonaten gebunden vorhanden ist. Die Resultate, welche auf solchem Wege erhalten wurden, zeigen indessen beständig überaus wenig Uebereinstimmung, und zwar nicht allein, wenn man die Angaben verschiedener Verfasser zusammenhält, sondern auch beim Vergleich der einzelnen Beobachtungen desselben Experimentators, obgleich man in letzterem Falle doch erwarten dürfte, dass die grössere Gleichmässigkeit in der Ausführung der Versuche eine Ausgleichung der Differenzen hätte veranlassen müssen.

Als Beispiel dafür, wie weit diese Abweichungen in den älteren Angaben sich erstrecken, sei hier Folgendes angeführt:

In 1 Liter Oberflächenwasser fand:

Frémy	2,2	bis 2,8	Ccm. Kohlensäure	[1]
Morren	1,6	„ 3,9	„ „	[2]
Lewy	2,4	„ 3,9	„ „	[3]
Pisani	6,0	„ 8,1	„ „	[4]
Hunter	0,8	„ 5,9	„ „	[5]

Nach einem etwas verschiedenen Verfahren wurden ausserdem gefunden von:

Bischof	39,0	Ccm.	[6]
Vogel	55,6 bis 116,3	Ccm.	[7]

Bei allen diesen älteren Untersuchungen, in denen das Auskochen unter vollem atmosphärischen Druck vor sich gegangen, und bei welchen demzufolge die Temperatur über 100° gestiegen war, entwich also immer eine messbare, häufig sogar eine ziemlich bedeutende Menge Kohlensäure.

Bei den auf der Pommeraniaexpedition im Jahre 1871

---

[1]) Compt. rend. **6**, 616.
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 5.
[3]) Daselbst [3] **17**. Ann. Chem. Pharm. **58**, 328.
[4]) Compt. rend. **41**, 532.
[5]) Liebig's Jahresber. 1869, S. 1279.
[6]) Chem. Geologie. 1. Aufl. **2**, 1130.
[7]) Schweigg. Journ. **8**, 351.

ausgeführten Luftbestimmungen[1]), wo die früher beschriebene Methode des Auskochens des Gases in einem durch Wasserdampf erzeugten Vacuum zur Anwendung kam, wurde demzufolge auch eine bedeutend niedrigere Temperatur benutzt, und es zeigte sich, dass bei dieser Temperatur ziemlich oft nur fast unmessbar kleine Quantitäten Kohlensäure zusammen mit der übrigen Luft sich austreiben liessen, während der frühere Mangel an Uebereinstimmung zwischen mehreren mit derselben Wasserprobe wiederholten Auskochungen auch hier sich wiederfand.

Jacobsen sah sich deshalb durch diese auffallenden Erscheinungen dazu veranlasst, das Absorptionsverhältniss der Kohlensäure in Bezug auf das Seewasser einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Aus den Versuchen, welche er bei dieser Gelegenheit anstellte, ergab es sich denn, dass man auf anderen Wegen ganz unerwartet grosse Quantitäten Kohlensäure in eben demselben Wasser nachweisen konnte, aus welchem man durch eine mehrstündige Auskochung nach Bunsen'scher Methode nur ganz geringe Mengen erhalten hatte. Wurde das Seewasser nämlich in einem kohlensäurefreien Luftstrom ohne Luftverdünnung in einer Retorte abdestillirt, so entwich ununterbrochen Kohlensäure die ganze Zeit hindurch, bis alle Flüssigkeit abdestillirt war, so dass man also erst bei einer reichlichen Ausscheidung von Salzen davon überzeugt sein durfte, dass man die mögliche Ausbeute an Kohlensäure wirklich erhalten habe.

Während des Auskochens liess sich kein Punkt nachweisen, bei welchen man eine Grenze zwischen freier und sauer gebundener Kohlensäure hätte ansetzen können.

In solcher Weise trieb nun Jacobsen durch vollständiges Abdestilliren von $^1/_4$ Liter Seewasser in einem kohlensäurefreien Luftstrom die ganze Menge der Kohlensäure aus, und sammelte dieselbe nach Pettenkofer's Princip in einer abgemessenen Menge titrirten Barytwassers, welches er nach beendeter Operation mittelst Oxalsäure zurücktitrirte, und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 1.

berechnete nach diesen Beobachtungen die gesammte Kohlensäuremenge, welche sich so für unverdünntes Nordseewasser auf ungefähr 10 Mgrm. per Liter ergab.

Gleichzeitig wurde auch in dem von circa 10 Litern desselben Wassers eingedampften Rückstande die in den neutralen Carbonaten enthaltene Kohlensäure im Mittel auf nur ungefähr 10 Mgrm. per Liter bestimmt.

Nach diesen Beobachtungen dürfte also nur ein sehr kleiner Bruchtheil der bei der Destillation ausgetriebenen Kohlensäure als sauer gebundene zu betrachten sein, und Jacobsen bekämpft deshalb auch in seiner Abhandlung bestimmt die von Vierthaler[1]) gemachte Annahme, dass die beim Kochen des Seewassers ausgetriebene Kohlensäure als sauer gebunden anzusehen sei. Er fühlt sich auch völlig davon überzeugt, dass nicht etwa ein Theil der im Seewasser enthaltenen neutralen Carbonate während des Eindampfens zersetzt sein könnte, denn er sagt selbst ausdrücklich: „Die ganze Menge der nicht mit Basen zu neutralen Salzen verbundenen Kohlensäure erhält man aus dem Meereswasser, wenn dieses unter Durchleiten eines Stromes kohlensäurefreier Luft bis zur reichlichen Abscheidung von Chlornatrium verkocht wird."

Es musste sich solcher Gestalt als ein höchst eigenthümliches Phänomen darstellen, dass die Kohlensäure, welche man sich doch als freie Gasart in der einen oder anderen Weise im Seewasser aufgelöst denken musste, sich nicht durch Auskochen nach Bunsen's Methode sollte austreiben lassen, ja dass dieselbe sogar beim Auskochen unter vollem Atmosphärendruck und in einem kohlensäurefreien Luftstrom so langsam entweichen sollte, dass man erst bei Concentration auf ungefähr $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums den letzten Rest entfernen konnte.

Um dies eigenthümliche Verhalten erklären zu können, schreibt Jacobsen dem Seewasser eine besondere, ich möchte fast sagen, mystische Eigenschaft zu, vermöge welcher dasselbe seine Kohlensäure mit grosser Kraft zurück-

---

[1]) Wien. Acad. Ber. [2] **56**, 479.

halten solle, und spricht diese seine Meinung, nach genauer Anführung seiner Gründe gegen die von Vierthaler gemachte Annahme, in folgenden Worten aus:

„Wie man auch eine Deutung der starken Absorptionswirkung des Meerwassers auf die atmosphärische Kohlensäure versuchen möge, jedenfalls kann man die Kohlensäure nicht in demselben Sinne, wie Sauerstoff und Stickstoff, als absorbirtes freies Gas darin annehmen. Man mag einstweilen von einem eigenthümlichen Zustand der Bindung sprechen, bei welchem die Kohlensäure selbst durch stundenlanges Kochen nur sehr unvollständig ausgetrieben wird. Das Vorhandensein ungeheurer Mengen Kohlensäure im Meerwasser, in einem solchen Zustande, wo sie der Athmungsluft der Seethiere nicht ohne Weiteres zugezählt werden kann, ohne andererseits der Vegetation des Meeres unzugänglich zu sein, ist jedenfalls für das maritime Thier- und Pflanzenleben von höchster Bedeutung.“

Jacobsen glaubt dieses eigenthümliche Absorptionsvermögen des Seewassers zunächst dem darin aufgelösten Chlormagnesium zuschreiben zu müssen, und weist auf die Eigenschaften einer Chlormagnesiumlösung hin, welche eine Quantität in Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Kalkes enthält. Eine solche Auflösung kann nach seiner Angabe Wochen lang stehen, ja sogar gekocht werden, ohne sich zu trüben. Erst nach sehr lange fortgesetzter Concentration scheidet sich reine kohlensaure Magnesia aus.

Diese Anschauungsweise Jacobsen's wurde später so gut wie unverändert von dem Chemiker der englischen Challengerexpedition, J. Y. Buchanan, aufgenommen, der eine Reihe Versuche[1]) ausführte, um dadurch näher zu ermitteln, welches oder welche der im Seewasser enthaltenen Salze im Besitz der Eigenschaft sein dürften, in solcher Weise die Kohlensäure zurückzuhalten. In Bezug hierauf kam er zu dem auffallenden Resultat, dass die meisten von ihm untersuchten Salze in höherem oder geringerem Grad diese Eigenschaft besitzen sollten, vorzugsweise jedoch die Sulfate,

[1]) Proc. Royal Soc. 22, 192 u. 483.

so dass demgemäss dieses starke Absorptionsvermögen gegenüber der Kohlensäure vom Chlormagnesium an die Schwefelsäure zu übertragen sein würde. Bei den von ihm ausgeführten Kohlensäurebestimmungen pflegte er deshalb immer vor Beginn der Operation erst die Schwefelsäure mit concentrirter Chlorbariumauflösung auszufällen, um so das Entweichen der Kohlensäure zu erleichtern, wendete aber im Uebrigen die von Jacobsen angegebene Methode an, und bestimmte in dieser Weise die Kohlensäure im Seewasser der südlichen Meere im Mittel auf 43,26 Mgrm. per Liter.[1])

Als im Frühling 1877 die Aufforderung an mich erging, mich der norwegischen Nordmeerexpedition auf ihrer zweiten Ausfahrt als Chemiker anzuschliessen, wurden mir nur wenige Tage als Vorbereitungszeit gegeben, und es versteht sich deshalb von selbst, dass ich mich damals in keiner Weise mit weitläufigeren Untersuchungen befassen konnte, und nichts Anderes zu thun hatte, als die früheren Methoden ohne selbständige Prüfung unverändert anzunehmen. Auf der Reise des Jahres 1877 wurde deshalb die von Jacobsen angegebene Methode angewendet, und nach dieser der Kohlensäuregehalt im untersuchten Meere durch eine Reihe mit aller Umsicht ausgeführter Beobachtungen auf ungefähr 100 Mgrm. per Liter bestimmt. Es zeigten sich indessen bei Wiederholung derselben Beobachtungsreihe beständig Abweichungen, die häufig nicht unbedeutend waren, und einmal sogar bis auf ganze 12 Mgrm. per Liter anwuchsen.

Dies erweckte, in Verbindung mit anderen Umständen, mein Misstrauen gegen die von Jacobsen in Vorschlag gebrachte Methode. Es schien mir von vorn herein überaus unwahrscheinlich, dass das Seewasser mit einem solchen eigenthümlichen Vermögen begabt sein solle, durch welches es die eine Gasart rein mechanisch zurückhalten könnte, während dasselbe gleichzeitig nicht die geringste Wirkung auf die andere Gasart ausübte. Auch war niemals ein Versuch gemacht, dieses Phänomen mit bekannten chemischen

---

[1]) Ber. Berl. chem Ges. **11**, 410.

Eigenschaften irgend eines, der im Seewasser enthaltenen Stoffe in Verbindung zu setzen.

Ganz zufällig kam ich eines Tages darauf, die Reaction des Seewassers auf Lackmus und Rosolsäure zu untersuchen, und fand zu meiner grössten Verwunderung eine bestimmte, deutlich alkalische Reaction, was übrigens, wie ich später in Erfahrung brachte, bereits v. Bibra[1]) und später E. Guignet und A. Telles[2]) beobachtet haben.

Nach meinen Versuchen zeigen zwei gleich grosse Proben einer nach Gottlieb's Verfahren[3]) frisch bereiteten Lackmuslösung, von denen die eine mit einer genügenden Menge Seewasser, die andere mit einem eben so grossen Volumen reinen destillirten Wassers versetzt wurden, eine nicht unbedeutende Farbendifferenz. Eben so nimmt eine mit sehr verdünnter Oxalsäure schwach angesäuerte, passende Portion reinen Wassers, worin bereits ein Tropfen Rosolsäure aufgelöst ist, beim Zusatz von Seewasser, gleich die bekannte röthlich violette Farbe an.

In dieser Weise wurden auf der letzten Reise der Expedition, wo ja immer die beste Gelegenheit zur Erlangung ganz frischer Wasserproben sich darbot, eine sehr grosse Anzahl solcher untersucht, und zwar immer mit dem gleichen oben beschriebenen Resultat.

Diese Thatsache wäre offenbar sehr schwer zu erklären, wenn es wirklich sich so verhielte, wie Manche es angenommen haben, dass im Seewasser ein sehr grosser Ueberschuss an freier Kohlensäure neben einer sehr geringen Menge saurer Carbonate sich vorfinden sollte. Viel einleuchtender dürfte es dagegen sein, die von Jacobsen gemachten Beobachtungen dadurch zu erklären, dass das Seewasser bei anhaltendem Auskochen durch irgend eine chemische Reaction einen Theil seiner neutral gebundenen Kohlensäure fahren lässt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **77**, 90.
[2]) Compt. rend. **83**, 919.
[3]) Dies. Journ. **107**, 488.

Um darüber in's Reine zu kommen, ob diese Vermuthung wirklich begründet sei, schlug ich folgenden Weg ein.

200 Ccm. Seewasser (dessen spec. Gew. 1,0267 bei 17,5° war, verglichen mit destillirtem Wasser gleicher Temperatur) wurden in einem kohlensäurefreien Luftstrom beinahe bis zur Trockne abdestillirt, und die entweichende Kohlensäure in 25 Ccm. Barytlösung, von welcher 1 Ccm. 4,0204 Mgrm. Kohlensäure entsprach, aufgefangen. Beim Zurücktitriren mittelst Oxalsäure zeigte es sich, dass 19,97 Ccm. des angewendeten Barytwassers neutralisirt worden waren, wonach die entwichene Kohlensäure zu 20,2 Mgrm. berechnet wurde. Das Residuum wurde nun mit frisch ausgekochtem Wasser überschüttet, und darauf auf's Neue abdestillirt, wobei noch eine unbedeutende Spur von Kohlensäure erhalten wurde. Schliesslich wurden ca. 0,5 Grm. vollkommen reiner ausgeglühter Soda zugesetzt, darauf das Ganze wiederum mit kohlensäurefreiem Wasser bis zum ursprünglichen Volumen des Seewassers verdünnt und nochmals in einem kohlensäurefreien Luftstrom abdestillirt.

Schon von dem Augenblick an, wo die Flüssigkeit in's Kochen gerieth, begann alsbald eine so heftige Kohlensäureentwicklung, dass das in der Vorlage befindliche Barytwasser grosse Mengen unabsorbirt durchgehen liess, und nach beendeter Operation ergab es sich, dass nur 1,3 Ccm. Barytwasser nicht neutralisirt geblieben waren. Hiernach wurde die entwichene Kohlensäure auf 95,3 Mgrm. berechnet, abgesehen von den sehr bedeutenden Mengen, die nicht aufgefangen wurden, da das Barytwasser, welches in einer U-förmigen Röhre vor der Vorlage angebracht war, vollständig verbraucht sich zeigte.

Auf Prof. Waage's Vorschlag wiederholte ich den Versuch mit warm gefälltem, bei 100° getrocknetem, kohlensaurem Kalk, aus welchem ich auch nicht unbedeutende, obschon beträchtlich geringere Mengen von Kohlensäure auszutreiben im Stande war, dagegen wurde bei einem Versuch mit fein pulverisirtem Marmor kein sicheres Resultat erlangt.

Die Bedeutung dieser Beobachtungen konnte nicht zwei-

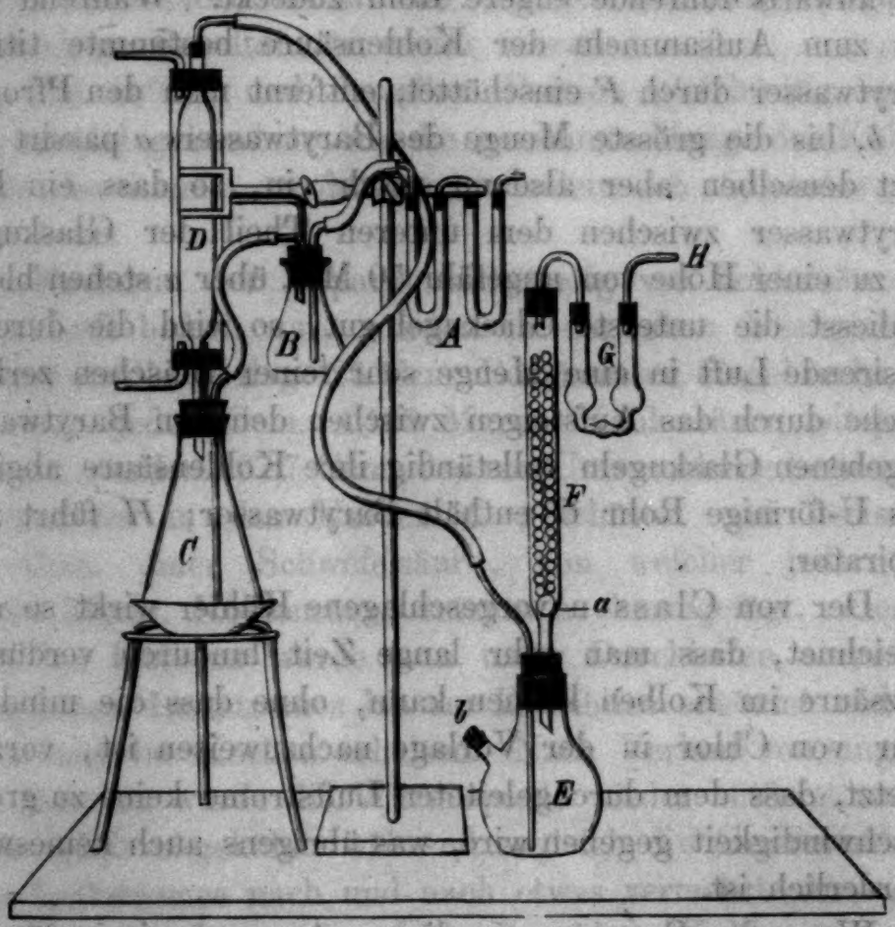
felhaft sein. Durch dieselben wurde auf's Deutlichste dargethan, dass die im Seewasser enthaltene Salzmischung in der Kochhitze neutrale Carbonate zersetzt, und somit also auch, dass alle bisher angestellten Kohlensäurebestimmungen, so weit dieselben dazu dienen sollten, die im Seewasser enthaltene freie und sauer gebundene Kohlensäure anzugeben, als verfehlt zu betrachten seien. Was die vor der Publication von Jacobsen's Abhandlung über die Luft im Meereswasser ausgeführten Kohlensäurebestimmungen betrifft, so ist klar, dass dieselben, ohne Ausnahme, und in jeder Hinsicht vollständig werthlos sein mussten, da bei denselben nirgends ein Abdestilliren bis zur Trockne oder wenigstens eine so weit getriebene Concentration zur Anwendung gekommen ist, dass man bei fortgesetzter Eindampfung keine grössere Ausbeute an Kohlensäure hätte erlangen können. Die von Jacobsen und J. Y. Buchanan ausgeführten Beobachtungen durften dagegen nicht so ohne Weiteres verworfen werden, da ja immerhin die Möglichkeit eingeräumt werden musste, dass es diesen Beobachtern, bei der von ihnen benutzten Methode, geglückt sein könnte, durch das lange fortgesetzte Kochen auch sämmtliche neutral gebundene Kohlensäure auszutreiben, in welchem Falle die von denselben angegebenen Zahlen, freilich in anderer Beziehung als ursprünglich beabsichtigt, von Bedeutung sein würden, insofern sie nämlich dann den Ausdruck für die Totalsumme der im Seewasser enthaltenen Kohlensäure darstellen müssten.

Leider traten im Winter 1877—78 verschiedene Umstände dem Abschluss dieser meiner Versuche hindernd entgegen, da theils meine Zeit durch andere Arbeiten in Anspruch genommen wnrde, theils in Folge meiner gestörten Gesundheit der Fortgang dieser Arbeiten gelähmt wurde, so dass ich mich genöthigt sah, die Fahrt des Jahres 1878 anzutreten, ohne mich im Besitz einer zuverlässigen Methode zur Bestimmung der im Seewasser enthaltenen Kohlensäure zu wissen. Als ich nach Beendigung der Expedition im Herbst wieder heimkehrte, nahm ich indessen meine Untersuchungen auf's Neue auf, und führte dieselben zum Abschluss.

Durch eine damals gerade von C. Borchers veröffentlichte Abhandlung über die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwassern[1]) wurde ich auf den von Alex. Classen zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten angegebenen Apparat[2]) aufmerksam gemacht, den ich später mit bestem Erfolge benutzt habe.

Der Apparat ist in der Form, in welcher er hier zur Anwendung gelangte, in Fig. 1 zusammengestellt.

Fig. 1.



A sind zwei mit Natronkalk gefüllte U-förmige Röhren, *B* enthält Barytwasser. *C* ist ein Erlenmeyer'scher Kolben von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt, der durch ein am Boden ausmündendes Rohr mit *B* communicirt, während ein zweites, gerade unter dem Kautschukpfropfen ausmündendes Rohr denselben

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 353.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **15**, 288.

mit dem Kühler *D* verbindet, dessen innerer Theil nach Classen aus einem 27—30 Millim. weiten Glasrohr besteht, an dessen oberes und unteres Ende Röhren von resp. 15 und 7 Mm. Durchmesser angelöthet sind. Die Vorlage *E* ist durchaus von derselben Construction wie die von Jacobsen angewendete, und an ihrer oberen Mündung mit dem von P. Wagner[1]) vorgeschlagenen, mit Glaskugeln gefüllten Rohr versehen. Bei der Einschnürung *a* befindet sich eine etwas grössere Glaskugel, welche ziemlich genau das abwärts führende engere Rohr zudeckt. Während man das zum Aufsammeln der Kohlensäure bestimmte titrirte Barytwasser durch *F* einschüttet, entfernt man den Pfropfen bei *b*, bis die grösste Menge des Barytwassers *a* passirt hat, setzt denselben aber alsdann rasch ein, so dass ein Rest Barytwasser zwischen dem unteren Theil der Glaskugeln bis zu einer Höhe von ungefähr 50 Mm. über *a* stehen bleibt. Schliesst die unterste Glaskugel gut, so wird die durch *a* passirende Luft in eine Menge sehr feiner Bläschen zerlegt, welche durch das Aufsteigen zwischen den von Barytwasser umgebenen Glaskugeln vollständig ihre Kohlensäure abgiebt. Das U-förmige Rohr *G* enthält Barytwasser; *H* führt zum Aspirator.

Der von Classen vorgeschlagene Kühler wirkt so ausgezeichnet, dass man sehr lange Zeit hindurch verdünnte Salzsäure im Kolben kochen kann, ohne dass die mindeste Spur von Chlor in der Vorlage nachzuweisen ist, vorausgesetzt, dass dem durchgeleiteten Luftstrome keine zu grosse Geschwindigkeit gegeben wird, was übrigens auch keineswegs erforderlich ist.

Wenn das Seewasser in diesem Apparat mit verdünnter Schwefelsäure in einem kohlensäurefreien Luftstrome gekocht wurde, entwich die in demselben enthaltene Kohlensäure so schnell, dass ein 15 Minuten langes Kochen vollständig genügte, um alle Kohlensäure in die Vorlage überzutreiben. Die Sulfate des Seewassers zeigten also, jedenfalls in Gegenwart von freier Säure, keineswegs die von J. Y. Buchanan be-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 445.

obachteten Eigenschaften. Wenn die auf diese Weise ausgetriebene Kohlensäure gesammelt und bestimmt wurde, so zeigte sich dieselbe immer einigermaassen im Einklang mit der Menge, welche man nach dem von Jacobsen angewendeten Verfahren austreiben konnte. Die stattfindenden Abweichungen waren nämlich bald positiv, bald negativ und in der Regel nicht grösser, als dass man dieselben zum grossen Theil den Beobachtungsfehlern zuschreiben konnte. Bei der von Buchanan in Vorschlag gebrachten Ausfällung der Schwefelsäure erhielt ich dagegen beständig bedeutend zu niedrige Resultate (s. weiter unten).

Um in ein und derselben Portion gleichzeitig sowohl die neutral gebundene, als die gesammte Menge der Kohlensäure bestimmen zu können, wendete ich folgendes Verfahren an.

Nachdem der Apparat vollständig von kohlensäurehaltiger Luft befreit war, wurden in der oben beschriebenen Weise in die Vorlage 25 Ccm. Barytwasser eingebracht, von welchem jeder Ccm. 4,129 Mgrm. Kohlensäure entsprach, danach wurden 367,7 Ccm. des zur Untersuchung bestimmten Seewassers in den Kolben *C* geschüttet und demselben 10 Ccm. einer Schwefelsäure, von welcher jeder Ccm. 4,099 Mgrm. Kohlensäure entsprach, hinzugefügt. Der Inhalt des Kolbens wurde nun unter Durchleiten eines sehr langsamen Luftstromes bis zur Kochhitze erwärmt und eine Zeit lang im Kochen erhalten. Nach Verlauf von ungefähr 15 Minuten wurde die Wärmequelle wieder entfernt und die Flüssigkeit abgekühlt, während zugleich die Geschwindigkeit des Luftstromes nach und nach etwas vermehrt wurde, wodurch man die noch nicht absorbirte Kohlensäure sehr schnell in die Vorlage überbrachte.

Nach Beendigung der Operation brachte man die in *F* befindlichen Glaskugeln sammt dem an den Wänden der Röhre haftenden Barytwasser in die Vorlage *E* herab, worauf das Ganze mittelst Oxalsäure, von welcher jeder Ccm. 3,976 Mgrm. Kohlensäure entsprach, zurücktitrirt wurde, wobei alkoholische Curcumalösung als Indicator diente.

Ebenso wurde die an den inneren Wänden des Kühlers

haftende Flüssigkeit durch ein wenig kohlensäurefreies destillirtes Wasser in den Kolben herabgespült, und darauf die überschiessende Säure durch eine Natronlauge neutralisirt, von welcher jeder Ccm. 2,928 Mgrm. CO_2 entsprach. Als Indicator diente hierbei Rosolsäure.

Als Resultat dieser Titrirungen erhielt man für die gesammte Kohlensäuremenge einen Betrag von ungefähr 97 Mgrm., und für die neutral gebundene einen solchen von durchschnittlich gegen 53 Mgrm. per Liter, und es zeigte sich also, dass die von Jacobsen gemachten Beobachtungen sich sehr natürlich dadurch erklären lassen, dass das Seewasser nicht die geringste Spur von freier Kohlensäure, dagegen aber volle 53 Mgrm. neutral gebundene und nur ungefähr 44 Mgrm. sauer gebundene Kohlensäure per Liter enthielt.

Wie man ersehen wird, ist die hier zur Bestimmung der neutral gebundenen Kohlensäure angewendete Methode in allem Wesentlichen dieselbe, welche bereits vor mehreren Jahren von Mohr[1]) beschrieben worden ist. Der Unterschied liegt nur darin, dass ich den Classen'schen Kühler angewendet und ausserdem noch die Salpetersäure mit Schwefelsäure vertauscht habe. Es schien mir nämlich nicht gerathen, bei einem so stark chlorhaltigen Mineralwasser, wie dem Seewasser, Salpetersäure zu benutzen, zumal da dasselbe doch immer einen, wenn auch kleinen, doch wohl merkbaren Zusatz von oxydirbaren Stoffen einschliesst.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren habe ich im Laufe der Zeit durch 78 Beobachtungen die Kohlensäure in 64 verschiedenen Wasserproben bestimmt, welche letztere ziemlich gleichmässig über das ganze, von der norwegischen Nordmeerexpedition untersuchte Gebiet vertheilt waren. Die Resultate finden sich in Tab. I zusammengestellt.

Zuerst mögen hier in Kürze die Fehler in's Auge gefasst werden, mit welchen die in der Tabelle aufgeführten Zahlen möglicher Weise behaftet sein könnten.

---

[1]) Mohr's Titrirmethoden 3. Aufl. S. 524.

Tabelle I.

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Wasserprobe entnommen. Engl. Fd.	Temperat. ° C.	Neutral gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.	Sauer gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.
1	—	Jaedderem		0	?	52,3	41,1
2	51	65°53′	7°18′ W	1163	— 1,1	52,6	46,7
3	52	65 47,5	3 7 „	1861	— 1,2	52,7	46,9
4	52	65 47,5	3 7 „	1861	— 1,2	52,9	46,1
5	53	65 13,5	0 33 Ö	1539	— 1,3	53,1	43,8
6	53	65 13,5	0 33 „	0	10,5	54,3	40,4
7	143	66 58	10 33 „	189	6,2	53,8	43,3
8	143	66 58	10 33 „	0	8,2	53,4	41,5
9	183	69 59,5	6 15 „	1600	— 1,2	52,6	44,8
10	183	69 59,5	6 15 „	0	8,6	53,5	44,8
11	184	70 4	9 50 „	1547	— 1,3	53,0	45,5
12	184	70 4	9 50 „	600	0,0	52,4	44,7
13	184	70 4	9 50 „	0	7,6	53,8	40,9
14	187	69 51,5	14 41 „	1335	— 1,1	53,8	43,1
15	189	69 41	15 42 „	860	— 1,1	53,0	45,5
16	189	69 41	15 42 „	860	— 1,1	52,7	43,6
17	189	69 41	15 42 „	0	9,6	54,2	41,8
18	215	70 53	2 0 W	0	8,0	54,2	41,4
19	215	70 53	2 0 „	200	2,8	52,6	—
20	215	70 53	2 0 „	200	2,8	52,6	46,8
21	217	71 0,5	5 8 „	0	4,6	52,7	41,3
22	226	71 0	7 55 „	340	— 0,6	54,3	46,4
23	226	71 0	7 55 „	340	— 0,6	54,6	46,0
24	226	71 0	7 55 „	340	— 0,6	54,7	—
25	226	71 0	7 55 „	0	3,0	52,2	40,7
26	226	71 0	7 55 „	0	3,0	52,2	41,6
27	237	70 42	10 13 „	0	3,0	53,4	42,4
28	237	70 42	10 13 „	0	3,0	54,5	39,7
29	240	69 2	11 26 „	0	4,2	55,0	44,4
30	240	69 2	11 26 „	0	4,2	55,4	—
31	—	68 33	7 25 „	0	6,0	53,0	45,0
32	—	68 33	7 25 „	0	6,0	53,0	43,9
33	243	68 32,5	6 26,5 „	1385	— 1,3	53,7	42,4
34	245	68 21	2 5 „	0	9,0	53,8	45,2
35	245	68 21	2 5 „	0	9,0	53,8	44,2
36	247	68 5,5	2 24 Ö	500	— 0,4	53,9	47,3
37	247	68 5,5	2 24 „	0	9,4	54,0	47,2
38	264	70 56	35 37 „	0	5,2	51,8	42,3
39	264	70 56	35 37 „	86	1,9	52,6	43,2

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Wasserprobe entnommen. Engl. Fd.	Temperat. ° C.	Neutral gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.	Sauer gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.
40	275	74° 8′	31° 12′ Ö	0	2,9	53,0	45,3
41	284	73 1	12 58 „	0	6,8	52,6	43,2
42	295	71 59	11 40 „	0	7,0	52,8	42,4
43	295	71 59	11 40 „	100	3,2	51,9	42,8
44	295	71 59	11 40 „	600	— 0,8	52,6	43,7
45	295	71 59	11 40 „	1110	— 1,3	53,8	43,1
46	297	72 36,5	5 12 „	0	4,6	52,6	43,7
47	297	72 36,5	5 12 „	1280	— 1,4	52,1	43,4
48	298	72 52	1 51 „	1500	— 1,5	52,2	42,9
49	300	73 10	3 22 W	0	1,7	48,6	43,4 [1]
50	300	73 10	3 22 „	0	1,7	48,4	42,0 [1]
51	303	75 12	3 2 Ö	0	3,3	52,2	47,9
52	303	75 12	3 2 „	0	3,3	51,8	48,0
53	303	75 12	3 2 „	150	— 1,1	51,8	43,0
54	304	75 3	4 51 „	300	— 0,8	52,2	42,5
55	304	75 3	4 51 „	300	— 0,8	52,3	45,1
56	304	75 3	4 51 „	1735	— 1,5	52,4	43,9
57	306	75 0	10 27 „	1334	— 1,3	52,0	40,5
58	323	72 54	21 51 „	223	1,5	53,1	42,1
59	335	76 17	14 39 „	0	5,4	53,4	42,7
60	347	76 41	7 47 „	1429	— 1,3	52,2	41,6
61	347	76 41	7 47 „	0	4,4	52,6	41,0
62	349	76 30	2 57 „	1487	— 1,5	51,6	43,5
63	350	76 26	0 29 W	0	3,0	54,0	47,2
64	350	76 26	0 29 „	300	— 1,1	53,2	45,8
65	350	76 26	0 29 „	300	— 1,1	53,3	46,0
66	350	76 26	0 29 „	1686	— 1,5	51,9	43,9
67	351	77 50	0 9 „	0	3,3	51,9	42,8
68	352	77 56	3 29 Ö	0	3,9	52,3	41,5
69	352	77 56	3 29 „	300	0,8	52,6	46,0
70	355	78 0	8 32 „	0	4,9	52,4	43,2
71	355	78 0	8 32 „	948	— 1,3	51,8	44,6
72	361	79 9	5 28 „	0	4,2	52,4	42,7
73	361	79 9	5 28 „	905	— 1,2	51,9	46,1
74	362	79 59	5 40 „	0	5,2	52,6	43,2
75	362	79 59	5 40 „	459	— 1,0	51,8	44,6
76	363	80 0	8 15 „	260	1,1	52,9	44,0
77	368	78 49	8 20 „	315	1,6	52,9	42,4
78	373	78 10	14 26 „	120	0,8	51,4	44,4

[1]) Oestlich von und dicht an der grönländischen Eiskante.

Wollte man annehmen, dass die im Seewasser enthaltene Kieselsäure wohl nicht als freie aufgelöste Säure, aber in der Form von Silicaten an Basen gebunden vorkäme — eine Annahme übrigens von sehr zweifelhafter Berechtigung —, so würde man offenbar nach der oben beschriebenen Methode nicht ganz fehlerfreie Resultate erhalten, insofern die ursprünglich an die Kieselsäure gebundenen Basen sich so verhalten würden, als ob sie ursprünglich mit der Kohlensäure Verbindungen eingegangen wären. Um mir eine Uebersicht darüber zu verschaffen, in wiefern der Fehler, dessen man sich unter solcher Voraussetzung schuldig machen würde, eine beachtenswerthe Grösse erlangen könnte, habe ich die Kieselsäuremenge in verschiedenen der mitgebrachten Wasserproben bestimmt und dabei folgendes Verfahren in Anwendung gebracht. 0,5 Liter Seewasser wurden mit ein wenig Salzsäure in einer Platinschale, erst über offener Flamme, und dann im Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und bei 110° bis 120° getrocknet. Das Salz wurde danach gesammelt und sorgfältig in einer wohl polirten Achatschale pulverisirt, dann wieder bei derselben Temperatur auf's Neue getrocknet, und schliesslich in einem passenden Gefäss mit ca. 200 Ccm. salzsäurehaltigen Wassers übergossen, wodurch aller Gyps vollständig gelöst wurde. Die in solcher Weise ausgeschiedenen Kieselsäuremengen waren immer sehr gering und eigentlich nur als Spuren zu bezeichnen, da sie sich, wenn ich Wägungsversuche anstellte, nur auf Bruchtheile des Milligramms in der angewendeten Wasserportion beliefen. Dies stimmt auf das Genaueste mit dem überein, was Thorpe und Morton neuerdings im irischen Meere[1]) gefunden, während ältere Angaben freilich etwas grössere Zahlen aufweisen.

Aus dem Gesagten ist leicht ersichtlich, wie so ganz unbegründet der Verdacht sein muss, dass die im Seewasser enthaltene Kieselsäure in irgend merkbarem Grade dazu beitragen könnte, die Resultate unzuverlässig zu machen.

Soll man sich eine Meinung über die Genauigkeit dieser

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 122.

Beobachtungen bilden, so ist es indessen nicht weniger nöthig, auch noch einen anderen Umstand in Erwägung zu ziehen, dem man einen Einfluss auf die erhaltenen Resultate zuschreiben könnte. Die Versuche sind nämlich nicht unmittelbar nach dem Schöpfen der Wasserproben ausgeführt worden, sondern erst nachdem dieselben eine längere oder kürzere Zeit aufbewahrt gewesen waren. Ueber den Zeitraum, welcher bei den einzelnen Proben bis zu ihrer Bestimmung verflossen, kann Folgendes angegeben werden: No. 1 eine Wasserprobe, welche Herr E. Rastrup, Führer eines Dampfschiffes, mir zu verschaffen die Güte hatte, war blos einige Tage alt; die Aufbewahrungszeit der übrigen Proben betrug dagegen bei No. 2—6 ungefähr $2^1/_4$ Jahre, bei 7—37 circa $1^1/_4$ Jahre, und bei 38—78 zwei bis vier Monate. Sie hatten sämmtlich an einem kühlen Orte in Flaschen, mit wohl eingeschliffenen Glasstöpseln gestanden. Es liegt also immerhin eine Möglichkeit dafür vor, dass sich durch Oxydation der im Seewasser nie ganz mangelnden organischen Bestandtheile eine geringere Quantität Kohlensäure auf Kosten der im Wasser aufgelösten Sauerstoffmenge gebildet haben könnte. Natürlich würde ein solcher Process nur auf die sauer gebundene Kohlensäure einen Einfluss ausüben, es sei denn, dass die Oxydation so weit fortgeschritten wäre, dass auch der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Bildung von Kohlensäure in Beschlag genommen würde, in welchem Falle dann die so gebildete Kohlensäure als neutral gebunden an die Stelle der zersetzten Schwefelsäure hätte eintreten müssen. Eine so weit fortgeschrittene Oxydation dürfte indessen nur dann denkbar sein, wenn man zum Verschluss der Flaschen Korkstöpsel benutzt hätte, da das im Seewasser aufgelöste Sauerstoffgas überflüssig dazu ausreicht, um alle ursprünglich vorhanden seienden organischen Bestandtheile zu oxydiren. Es kann auch bemerkt werden, dass es bei keiner der untersuchten Wasserproben möglich war, auch nur die geringste Spur von Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Um einigermaassen die Kohlensäuremenge abzuschätzen, welche sich in der angedeuteten Weise zu bilden im Stande ist, ersuchte ich meinen Freund Schmelck, der mit der Untersuchung

der festen Bestandtheile in dem von der Expedition befahrenen Meere beschäftigt gewesen ist, und welcher solcher Gestalt auch eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Menge der organischen Stoffe angestellt hat, um Mittheilung der nothwendigen Thatsachen. Nach seinen Angaben ist die Menge der organischen Stoffe nur sehr kleinen Variationen unterworfen, und es entfärbt 1 Liter Seewasser im Durchschnitt nur 3 Mgrm. Chamäleon, so dass unter Voraussetzung einer Reduction zu Oxydulsalz dasselbe Quantum nur gegen 0,8 Mgrm. Sauerstoff abgeben kann. Man wird daraus schliessen dürfen, dass die gebildete Menge von Kohlensäure unmöglich gross werden kann, wenn der Sauerstoffverbrauch, selbst bei einer so energischen Oxydation wie die, welche bei Anwendung des Chamäleon eintritt, so geringfügig ist. Was aber in ganz besonderem Grade dafür spricht, dass die Oxydation, welche in einer Wasserprobe beim Stehen unter den gewöhnlichen Verhältnissen vor sich gehen kann, vollständig ausser Betracht gelassen werden darf, ist der von Schmelck gefundene Umstand, dass das Vermögen des Seewassers zur Entfärbung des Chamäleon das gleiche ist, mag man nun eine frische Wasserprobe oder eine Jahre lang aufbewahrte dem Versuch unterwerfen.

Dass ein Theil der Kohlensäure während des langen Stehens verdampft sein sollte, muss ebenfalls als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden, wenn man sich erinnert, dass das Seewasser eine alkalische Flüssigkeit ist, welche nicht die geringste Spur von freier Kohlensäure enthält, und ihre sauer gebundene Kohlensäure mit solcher Kraft festhält, dass man eine Wasserprobe Stunden lang in dem von Jacobsen angegebenen Luftauskochungsapparat sieden lassen kann, ohne mehr als einen sehr unbedeutenden Bruchtheil derselben austreiben zu können. Grössere Gefahr droht offenbar von der entgegengesetzten Seite, dass nämlich das Wasser aus der Atmosphäre Kohlensäure an sich ziehen könnte. Für die Vermeidung dieser Fehlerquelle ist indessen durch sorgfältige Aufbewahrung in wohl verschlossenen Flaschen möglichst gesorgt gewesen.

Die Resultate selbst scheinen übrigens auch nicht darauf

hinzudeuten, dass die Brauchbarkeit der Wasserproben durch die Zeit ihrer Aufbewahrung beeinträchtigt worden wäre, insofern alle, ohne Rücksicht auf die sehr ungleichartige Dauer jenes Zeitraumes, ziemlich übereinstimmend dasselbe Resultat ergaben. Ich glaube darum auch mich nicht weit von der Wahrheit zu entfernen, wenn ich die von mir ausgeführten Beobachtungen in allem Wesentlichen als eben so gut ansehe, als wenn sie unmittelbar am Bord mit frisch geschöpften Wasserproben ausgeführt worden wären.

Was nun die mit der Methode zusammenhängenden Beobachtungsfehler betrifft, so werden die häufig ausgeführten Controlbestimmungen den nöthigen Beitrag zur Beurtheilung ihrer Grösse abgeben können. So ist bei 13 Controlbestimmungen betreffs der neutral gebundenen Kohlensäure die durchschnittliche halbe Differenz zwischen zwei an derselben Wasserprobe ausgeführten Beobachtungen auf 0,11 Mgrm. per Liter (Maximum 0,6) bestimmt, und betreffs der sauer gebundenen Kohlensäure auf 0,59 Mgrm. (Maximum 1,35).

Ausser dem variablen Fehler wird aber auch in letzterem Falle ein constanter anzunehmen sein, da es sich nicht vermeiden lässt, dass man bei der Arbeit in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre etwas, wenn auch nur unbedeutend, zu hohe Resultate erhält. Wenn der Fehler bei der Bestimmung der sauer gebundenen Kohlensäure sich am grössten ausweist, so wird der Grund hierfür hauptsächlich darin zu suchen sein, dass man beim Zurücktitriren mit Natronlauge, zumal wenn Rosolsäure als Indicator angewendet wird, eine sehr scharfe Endreaction erhält, während diese bei Weitem nicht so scharf ist, wenn man Baryt mittelst Oxalsäure zurücktitrirt. Zugleich ist noch zu bedenken, dass die als Ausdruck für die sauer gebundene Kohlensäure angeführten Zahlen die Fehler enthalten, welche sowohl bei der Bestimmung der neutral gebundenen, als bei der Bestimmung der gesammten Kohlensäuremenge begangen sind.

Wie man leicht übersehen kann, zeigen die in der Tabelle aufgeführten Zahlen, zumal in Betreff der neutral gebundenen Kohlensäure, eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung. Mit Ausnahme von 2 Beobachtungen, welche

beide an einer Wasserprobe angestellt sind, die unmittelbar an der Kante des Grönlandeises geschöpft wurde, liegt bei allen übrigen 63 Wasserproben die Menge der neutral gebundenen Kohlensäure zwischen den Grenzen von 51,4 und 55,4 Mgrm. per Liter, so dass die grösste Differenz sich auf 4 Mgrm. beläuft, was gewiss als eine sehr geringe Abweichung bezeichnet werden darf, wenn man erwägt, dass diese Zahlen ein Meeresgebiet umfassen, dessen Ausdehnung, sowohl von Nord nach Süd, als von West nach Ost gemessen, bedeutend mehr als 200 geographische Meilen beträgt. In Bezug auf die sauer gebundene Kohlensäure sind dagegen die auftretenden Differenzen bedeutend grösser und belaufen sich in ihren Grenzwerthen bis auf ungefähr 8 Mgrm. per Liter.

Ich habe mich lange damit bemüht, eine Gesetzmässigkeit in diesen Variationen zu entdecken, ohne dass es mir geglückt wäre, hier, ähnlich wie bei der im Wasser enthaltenen Luft, klare und zuverlässige Resultate zu erhalten, und zwar macht es keinen Unterschied, ob man das Tiefenverhältniss oder die geographische Lage als Ausgangspunkt für seine Betrachtungen erwählt.

Da also kein Theil des untersuchten Feldes vor dem anderen durch deutlich ausgeprägte Eigenthümlichkeiten sich auszeichnet, und da die auftretenden Differenzen überall klein sind, so wird der natürlichste Gebrauch, den wir von den erhaltenen Resultaten machen können, der sein, aus denselben Durchschnittswerthe abzuleiten, welche als Ausdruck für den Kohlensäuregehalt des untersuchten Meeres in seiner Gesammtheit angesehen werden können. Die Durchschnittswerthe, welche in solcher Weise als Hauptresultate aufzuführen wären, sind bezüglich der neutral gebundenen Kohlensäure

$$52{,}78 \pm 0{,}083 \text{ Mgrm. per Liter,}$$

mit einer wahrscheinlichen Abweichung der einzelnen Beobachtung von

$$\pm 0{,}662 \text{ Mgrm. per Liter;}$$

und bezüglich der sauer gebundenen Kohlensäure

$$43{,}64 \pm 0{,}16 \text{ Mgrm. per Liter,}$$

mit einer wahrscheinlichen Abweichung der einzelnen Beobachtung von ± 1,26 Mgrm. per Liter.

Nachdem es in solcher Weise zur Evidenz erhoben war, dass die von Jacobsen beobachteten Eigenschaften des Seewassers daher rühren, dass die im Seewasser enthaltene Mischung von Salzen in der Kochhitze die neutralen Carbonate zersetzt haben, so musste es sich als eine sehr interessante Aufgabe darstellen, auch die genauere Erklärung dieser Erscheinung aufzufinden.

Der nächstliegende Gedanke, welcher sich mir bei dieser Gelegenheit aufdrängte, war der, die Ursache dieser Zerlegung in den bekannten Eigenschaften des Chlormagnesiums zu suchen. Es liesse sich nämlich wohl eine Möglichkeit dafür denken, dass dieser Körper während des Kochens, selbst in Gegenwart eines Ueberschusses von Chlornatrium, eine Neigung haben könnte, sich allmählich zu spalten; die so gebildete Salzsäure würde dann einen Theil der Kohlensäure austreiben müssen. Gegen eine derartige Betrachtungsweise lassen sich indessen verschiedene Einwände geltend machen. Es ist nämlich von Jacobsen und mehreren Anderen nachgewiesen, dass Seewasser sich bis zur Trockenheit eindampfen lässt, und dass die Salze sogar bei einer Temperatur von 180° getrocknet werden können, ohne dass eine bemerkbare Menge von Salzsäure sich verflüchtigte. Es ist aber in der That auch nicht einmal nöthig, auf die Dissociation des Chlormagnesiums zurückzugehen, um eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen aufzufinden, man braucht sich vielmehr nur an die kohlensaure Magnesia und die Eigenschaften derselben, zu halten, wie wir dieselben aus den Arbeiten der berühmtesten Chemiker kennen.

Nach den Angaben von Berzelius[1]), H. Rose[2]), Fritzsche[3]), Nörgaard[4]) und L. Joulin[5]) ist nämlich

[1]) Berzelius' Jahresber. **17**, 158.
[2]) Pogg. Ann. **83**, 435.
[3]) Daselbst **37**, 310.
[4]) K. Danske Videnselsk Skrift [5] **2**, 54 (1850).
[5]) Ann. Chim. Phys. [4] **30**, 271.

die bei höheren Temperaturen gebildete kohlensaure Magnesia immer mehr oder weniger basisch, ja nach Berzelius und H. Rose sind selbst die durch Mischung von Magnesialösung mit kohlensauren Alkalien in der Kälte gebildeten Niederschläge ärmer an Kohlensäure, als die gesättigte kohlensaure Magnesia. In Bezug auf die kohlensaure Magnesia findet man daher auch eine sehr grosse Anzahl zum Theil sich widersprechender Angaben, und man hat, bei verschiedenen Variationen der Darstellungsweise, sehr verschieden zusammengesetzte Salze erhalten, deren procentische Zusammensetzung nach der Analyse oft sehr mangelhaft mit der nach den aufgestellten Formeln berechneten Zusammensetzung übereinstimmt. Diese Verbindungen sind auch von einzelnen Verfassern als basische Salze von variabler Zusammensetzung betrachtet worden, und werden von L. Joulin sogar als eine Mischung wechselnder Mengen von Oxyd und Carbonat dargestellt. Es würde zu weit führen, hier die zahlreichen über diesen Gegenstand verfassten Abhandlungen durchzugehen; ich begnüge mich daher damit, auf Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie (6. Aufl. **2**, 432) hinzuweisen, wo man das Wesentlichste im Auszug beisammen findet.

Es möge mir indessen erlaubt sein, einige Aussprüche von H. Rose zu citiren, welche zeigen, wie die Wissenschaft bereits sehr lange im Besitz des Materials zur Erklärung der von Jacobsen gemachten Beobachtungen gewesen ist. H. Rose sagt Pogg. Ann. [3] **23**, 417 Folgendes:

„Als das Gesetz der einfachen chemischen Proportionen aufgestellt und hinreichend durch Versuche bewiesen worden war, ergab sich die Neutralität zweier sich zersetzender Salzauflösungen als eine ganz natürliche Folge des Gesetzes der bestimmten Verhältnisse, in denen sich alle Körper, also auch Säuren und Basen, mit einander verbinden."

„Aber das Gesetz, dass durch Zersetzung zweier neutraler Salze nach ihrer Auflösung in Wasser wiederum zwei neutrale Salze entstehen, ist nicht richtig, wenigstens nicht in der Allgemeinheit, wie es bisher ohne den geringsten Widerspruch angenommen worden ist."

„Es ist bemerkenswerth, dass die so ausserordentlich

vielen Ausnahmen, die bei diesem Gesetze stattfinden, nicht früher aufgefallen sind, obgleich mehrere derselben schon seit langer Zeit bekannt waren. Nur eine fast einzeln stehende Ausnahme erregte vor längerer Zeit ein allgemeines Aufsehen. Als man fand, dass eine Auflösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, welche für sich geröthetes Lackmuspapier bläut, mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche das Lackmuspapier unverändert lässt, versetzt, einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silberoxyd und eine Flüssigkeit giebt, welche gebläutes Lackmuspapier röthet, konnte diese Erscheinung nicht früher genügend erklärt werden, als bis die interessanten Untersuchungen von Clarke, und die sinnreiche Deutung derselben durch Graham bekannt wurde."

„Aber vor weit längerer Zeit schon hatte man Erscheinungen beobachtet, die eben so räthselhaft waren, als der beschriebene Fall. Man hatte schon oft bemerkt, dass aus der Auflösung eines neutralen kohlensauren Alkalis durch Zersetzung vermittelst einer Auflösung eines neutralen Salzes von Magnesia, von Zinkoxyd oder von einem andern ähnlich zusammengesetzten Metalloxyd Kohlensäuregas entwickelt werde, besonders wenn die Fällung des kohlensauren Oxyds in der Wärme geschieht, und eine grosse Reihe von Versuchen, die man besonders in neuerer Zeit angestellt hat, hat ergeben, dass die meisten der kohlensauren unlöslichen Salze, welche man durch Zersetzung neutraler Salzauflösungen erhält, nicht die entsprechende Zusammensetzung des kohlensauren Alkalis haben, das zu ihrer Erzeugung angewandt worden ist. Sie enthalten weniger Kohlensäure; aber obgleich die Untersuchungen oft von sehr bewährten Chemikern angestellt worden sind, so hat man ihre Zusammensetzung sehr wenig übereinstimmend gefunden."

H. Rose hat auch durch Versuche, welche er an derselben Stelle beschreibt, gefunden, dass warm gefällte basisch-kohlensaure Magnesia weniger Kohlensäure enthält, wenn dieselbe nach der Fällung noch einige Zeit gekocht wird, als wenn sie sofort analysirt wird.

Es kann nach dem Gesagten nicht mehr zweifelhaft sein, dass die kohlensaure Magnesia bei höheren Temperaturen zersetzt wird, und sehr verschiedene Zusammensetzung annimmt, je nachdem sie länger oder kürzer gekocht wird. Freilich ist nirgends in den früheren Versuchen nachgewiesen, dass man auf diese Weise Magnesia vollständig von der Kohlensäure befreien könnte, aber man muss hierbei auch darauf Rücksicht nehmen, dass man bei den früheren Versuchen zweifelsohne überall mit ziemlich grossen Portionen des Niederschlages gearbeitet hat, die sich natürlich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie kleinere Mengen, zersetzen lassen.

Um nachzuweisen, dass kleine Quantitäten kohlensaurer Magnesia durch Kochen sich vollständig in reines Oxyd umwandeln lassen, ging ich in folgender Weise zu Werke. Von vollständig reiner, frischer, ausgeglühter Soda wurden 0,432 Grm. abgewogen und in 100 Ccm. kohlensäurefreien destillirten Wassers aufgelöst. Ebenso wurde eine 13procentige Auflösung gewöhnlicher reiner, schwefelsaurer Magnesia angefertigt, nachdem das Salz im Voraus durch öfteres Umkrystallisiren von allen Unreinigkeiten befreit worden war. Eine Mischung von 15 Ccm. der Sodaauflösung mit 50 Ccm. der Bittersalzlösung, mit etwas über $^1/_4$ Liter frisch ausgekochtem, noch warmem Wasser verdünnt, wurden in einem kohlensäurefreien Luftstrom in Classen's Apparat ungefähr 2 Stunden lang gekocht, indem die entweichende Kohlensäure wie früher durch titrirtes Barytwasser aufgefangen und bestimmt wurde. In der angewendeten Menge Sodaauflösung waren 63,3 Mgrm. Soda enthalten, welche 26,3 Mgrm. Kohlensäure entsprechen, während bei zwei in solcher Weise angestellten Experimenten ein Mal 26,8 und das andere Mal 27,7 Mgrm. als ausgetrieben gefunden wurden. Bei der Wiederholung des Versuchs mit einer etwas grösseren, auf's Neue gewogenen Quantität Soda fand ich 34,1 Mgrm. Kohlensäure, statt der berechneten 33,2 Mgrm. ausgetrieben. Während des Kochens war die Auflösung anfangs vollständig klar; nach Verlauf von ca. $^1/_2$ Stunde fing aber ein Niederschlag von Magnesia an, sich abzuscheiden, in welchem ich

trotz aller angewendeten Mühe nicht die geringste Spur von Kohlensäure habe nachweisen können.

Die basisch kohlensaure Magnesia ist nämlich nach H. Rose und Anderen, sowohl in Wasser, als in anderen Salzen nicht unbedeutend auflöslich, so dass bei kleineren Mengen kein Niederschlag entsteht, und es ist deshalb durchaus nicht auffallend, dass das Oxyd bei so verdünnten Auflösungen, wie hier angewendet wurden, nicht früher ausgefällt wurde, ehe dasselbe durch Kochen von seiner Kohlensäure befreit war.

Wird Seewasser unter Concentration gekocht, so kann es sehr leicht vorkommen, dass man diese Ausscheidung von Magnesia übersieht, da dieselbe erst nach Verlauf einiger Zeit eintritt, so dass man versucht sein könnte, die Trübung der Ausfällung von Gyps in der concentrirten Flüssigkeit zuzuschreiben. Die Ausscheidung wird übrigens auch, wenn das Eindampfen in einem offenen Gefäss vor sich geht, dadurch bedeutend aufgehalten werden, dass das Entweichen der Kohlensäure in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre viel langsamer vor sich geht, als im kohlensäurefreien Luftstrom, und man kann sich deshalb nicht verwundern, dass diese Ausfällung von Magnesia, so weit mir bekannt, nicht früher beobachtet worden ist, mit einziger Ausnahme davon, dass Usiglio[1]) im getrockneten Residuum freie Magnesia nachgewiesen hat. Wenn man indessen Seewasser ohne Concentration in einer kohlensäurefreien Atmosphäre mit umgekehrtem Kühler kocht, wie dies vermittelst des Classen'schen Apparates sich leicht ausführen lässt, so zeigt sich das Phänomen sehr deutlich in derselben Weise, wie beim Kochen einer Mischung von Soda und Bittersalz, indem nämlich nach ungefähr halbstündigem Kochen ein Niederschlag sich auszuscheiden anfängt, der aus reiner, sowohl kohlensäure- als kalkfreier Magnesia neben einer Spur von Kieselsäure besteht, welche letztere von dem benutzten Glasgefäss herrührt. Wenn man gleichzeitig die entweichende Kohlensäure auffängt und bestimmt, so zeigt es sich, dass

1) Dies. Journ. 46, 106.

die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlensäure entweicht, nicht so sehr vom Concentrationsgrade, als von der Dauer der Zeit abhängt, während welcher das Kochen fortgesetzt wird, da auch in dieser Weise ein ca. 2stündiges Kochen dazu ausreicht, eine vollkommene kohlensäurefreie Flüssigkeit zu erhalten.

Hiernach dürfte, wie ich hoffe, ein genügender Beweis dafür beigebracht sein, dass das Vermögen des Seewassers, während des Kochens neutrale Carbonate zu zersetzen, den gradweisen Umsetzungen zwischen den im Seewasser enthaltenen kohlensauren Salzen und den Magnesiaverbindungen zuzuschreiben ist, und die von Jacobsen am Seewasser beobachteten Eigenschaften müssen deshalb auch in höherem oder geringerem Grade allen anderen magnesiahaltigen Mineralwassern zukommen, oder — wenn man Rose's oben citirte Aeusserungen zu Grunde legt — für alle Salzauflösungen eigenthümlich sein, so weit dieselben ausser Alkalien und Erdalkalien gleichzeitig noch auflösliche Salze einiger der schwachen Basen umfassen, welche mit der Kohlensäure unbeständige Verbindungen eingehen. Dieser Umstand wird darum auch ohne Weiteres so ziemlich allen den zahlreichen, zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen freier und gebundener Kohlensäure bei Mineralwassern in Anwendung gebrachten Methoden den Stempel grösserer oder geringerer Unzuverlässigkeit aufdrücken, sobald dieselben für magnesiahaltige Wasser benutzt werden sollen, insofern man bei jenen zur Bestimmung der neutral gebundenen Kohlensäure entweder das Residuum der Eindampfung verwendet, oder doch auf andere Weise einen Kochprocess eintreten lässt, welcher nach dem eben Gesagten unzulässig ist.

Es wird schliesslich hier nicht an der unrechten Stelle sein, noch kurz die Anschauungsweisen zu berühren, welche sich seit älteren Zeiten in Bezug auf die im Seewasser enthaltenen Carbonate geltend gemacht haben.

Nach den Methoden, durch welche diese Stoffe von den älteren Verfassern bestimmt worden sind, konnten dieselben nur in der Form von kohlensaurem Kalk ausgeschieden werden, dem höchstens, wie einzelne dies gefunden, ein

wenig kohlensaure Magnesia beigemischt war; aber hieraus folgt keineswegs, dass dieselben nothwendiger Weise auch ursprünglich unter dieser Gestalt im Seewasser vorkommen müssten; diese Annahme ist im Gegentheil so wenig sicher, dass ich vielmehr derselben bestimmt zu widersprechen geneigt bin. Kocht man nämlich Seewasser in dem von Jacobsen beschriebenen Luftauskochungsapparat, so entweichen, wie bereits früher bemerkt, nur sehr kleine Quantitäten Kohlensäure, und man kann dieses Kochen mit abwechselnder Abkühluug eine ganze Stunde lang fortsetzen, ohne mehr als einen Bruchtheil des Milligramms per Liter ausgetrieben zu erhalten. Der Siedepunkt wird hier im Anfang sehr niedrig liegen, steigt aber, je nachdem die entweichende Luft und der gebildete Wasserdampf den Druck vermehren, sehr rasch, so dass ich bereits während der ersten Hälfte der Operation eine Temperatur von 89° beobachtet habe. Wenn solcher Gestalt die im Seewasser enthaltenen sauren Carbonate einen so hartnäckigen Widerstand gegen die Zersetzung zeigen, dass sie eine ganze Stunde lang ohne irgend welchen nennenswerthen Erfolg einer Temperatur von etwa 90 Grad und mehr ausgesetzt werden können, so scheint mir hier ein Merkmal vorzuliegen, das viel bestimmter auf saures kohlensaures Natron, als auf sauren kohlensauren Kalk hindeutet; es würde überdies schwer fallen, die deutliche alkalische Reaction des Seewassers zu erklären, wenn man nicht annehmen will, dass die Carbonate, wenigstens zum grossen Theil, aus Alkalisalzen bestehen.

In Bezug auf die Quantität der im Seewasser vorkommenden kohlensauren Salze zeigen die darüber existirenden Angaben nur sehr dürftige Uebereinstimmung. In der Regel sprechen dieselben nur von Spuren, bisweilen läugnen sie sogar das Vorkommen dieser Stoffe ganz. In einzelnen Fällen werden dagegen wiederum verhältnissmässig bedeutende Mengen angeführt. So findet:

von Bibra[1]): Nichts.

Robinet und Lefort[2]) im rothen Meere: Spuren.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 90.

[2]) Compt. rend. 62, 436.

Pisani[1]) bei Bujuk-Déré im Bosporus: 0,1569 Grm. per Liter.

C. Knauss[2]): 0,011 Grm. per Liter.

Thorpe und Morton[3]) im irischen Meere: 0,04754 in 1000 Theilen Wasser.

Jacobsen in der Nordsee: 0,018 bis 0,028 Grm. per Liter.

Vierthaler[4]) im adriatischen Meere: 0,315 Grm. per Liter.

F. Wibel[5]) im jonischen Meere: Nichts.

Buchanan[6]) in den südlichen Meeren: entweder Nichts oder nur sehr kleine Mengen.

So grosse Unterschiede würden natürlich sehr auffallend sein, falls man die Resultate dieser Beobachtungen als durchaus correct ansehen müsste. Dies ist indessen nicht möglich, da alle ohne Ausnahme nach Methoden ausgeführt sind, welche nur bei ganz speciellen Zusammensetzungen des Meereswassers zu einigermaassen richtigen Resultaten führen konnten.

Durch die früheren, in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche ist der Beweis dafür geliefert, dass Seewasser, unter allen Umständen wenigstens das vom Verfasser untersuchte Seewasser, beim Kochen in kohlensäurefreier Luft seine gesammte neutral gebundene Kohlensäure verliert; und ebenso muss es nach den von v. Bibra und Buchanan ausgeführten Beobachtungen als vollständig ausgemachte Thatsache angesehen werden, dass gewöhnliches Oceanwasser beim Eindampfen zur Trockne, selbst in kohlensäurehaltiger Atmosphäre, bisweilen ein durchaus kohlensäurefreies Residuum geben kann, während dies vielleicht eben so oft nicht der Fall ist, da von Buchanan oft und von Jacobsen immer Carbonate im Rückstande gefunden wurden. Wenn die neu-

---

[1]) Compt. rend. **41**, 532.
[2]) Petersb. Acad. Bull. **2**, 203 (1860).
[3]) Ann. Chem. Pharm. **158**, 122.
[4]) Wien. Acad. Ber. [2] **56**, 479.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 184.
[6]) Proc. Royal Soc. **24**, 604.

tral gebundene Kohlensäure während des Eindampfens ausgetrieben wird, wird sich gleichzeitig immer die äquivalente Menge Magnesia ausscheiden, welche, wenn das Residuum bis zur Bestimmung in kohlensäurehaltiger Luft steht, wieder Kohlensäure aufnehmen kann, und es ist darum leicht erklärlich, dass man beim Eindampfen sehr verschiedene Resultate erhalten kann, selbst in Seewasser von vollkommen identischer Zusammensetzung.

Eine zur Bestimmung der Carbonate häufig angewandte Methode besteht darin, dass man das Seewasser ungefähr eine Stunde lang unter steter Erneuerung des verdunsteten Wassers kochen lässt, darauf den ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrirt und wiegt, wie dies Vierthaler u. A. gemacht haben; während F. E. Thorpe und E. H. Morton aus der im Seewasser ursprünglich enthaltenen Kalkmenge und der in der Flüssigkeit nach Abfiltriren des durch das Kochen ausgeschiedenen Niederschlags zurückgebliebenen Kalkmenge die Menge des kohlensauren Kalks berechnen.

Es erhellt aus denselben Gründen, wie oben, dass dieses Verfahren, auf gewöhnliches Oceanwasser angewendet, zu ganz und gar werthlosen Resultaten führen muss, ohne dass man jedoch mit Sicherheit behaupten dürfte, dass dies Urtheil auch in Bezug auf das von Vierthaler untersuchte Wasser zutreffend zu sein brauchte, da dieses eine von der des gewöhnlichen Meerwassers sehr abweichende Zusammensetzung hat. Nach den zahlreichen und werthvollen Analysen des Seewassers, welche wir Professor Forchhammer verdanken, enthält das Wasser der grossen Weltmeere ohne sonderlich grosse Variationen in dem gegenseitigen Verhältniss der Bestandtheile durchschnittlich:

Chlor + Brom	1,895 %
Schwefelsäure (SO_3)	0,225 „
Magnesia	0,210 „
Kalk	0,056 „

während Vierthaler im adriatischen Meere gefunden hat:

Chlor + Brom	2,264 %
Schwefelsäure	0,262 „
Magnesia	0,287 „
Kalk	0,371 „

Die unverhältnissmässig grosse Vermehrung der Kalkmenge, ohne entsprechende Vermehrung der Schwefelsäuremenge, wird dazu beitragen, dass das von Vierthaler untersuchte Wasser eine viel grössere Neigung dazu zeigen wird, beim Kochen Kalk auszuscheiden, als dies sonst der Fall, und es lässt sich wohl vorstellen, dass dadurch die gewöhnlichen Phänomene nicht wenig verrückt werden mussten.

Was die von Thorpe und Morton ausgeführten Beobachtungen betrifft, so besteht in einer Hinsicht ein wesentlicher Unterschied zwischen den von diesen Verfassern und den von mir erhaltenen Resultaten. Bevor ich auf die von diesen Herren veröffentlichte Abhandlung aufmerksam wurde, war mir aufgefallen, dass sich aus dem Seewasser beim Kochen im Classen'schen Apparat ein Niederschlag von Magnesia ausschied, der ein wenig vom Glase herrührende Kieselsäure enthielt; ich habe aber in diesem Niederschlag niemals weder Kohlensäure noch Kalk nachweisen können, mochte ich nun den Kochprocess in einem früheren oder späteren Stadium abbrechen, oder mochte die neutral gebundene Kohlensäure ganz oder nur theilweise ausgetrieben sein. Freilich geben auch Thorpe und Morton nirgends ausdrücklich an, dass sie den ausgefällten Niederschlag auf Kalk untersucht haben, aber aus dem, was sonst bemerkt wird, ergiebt es sich mit grosser Bestimmtheit, dass dies der Fall gewesen sein muss.

Dass Vierthaler aus einem abnorm zusammengesetzten Seewasser, wie das, welches im adriatischen Meere fluthet, kohlensauren Kalk ausfällen konnte, dürfte nicht gerade Verwunderung erwecken; um so auffallender erschien es mir aber, wenn derselbe Fall beim Wasser des irischen Meeres eintreten sollte, da dieser Meerestheil beständig durch kräftige Strömungen frische Wassermengen aus dem grossen Weltmeere aufnimmt, und dasselbe in seiner ganzen Zusammensetzung mit dem von der norwegischen Nordmeerexpedition untersuchten Gebiete so grosse Analogien zeigt. Ich habe deshalb Thorpe's und Morton's Versuche ohne irgend welche Veränderung mit mehreren der von der norwegischen Expedition heimgebrachten Wasserproben wiederholt, fand

aber immer dasselbe Resultat, dass im ausgeschiedenen Niederschlage trotz aller angewandten Mühe auch nicht eine Spur, sei es von Kohlensäure, sei es von Kalk zu entdecken war.

Aus dem vorhin Entwickelten wird es sich ergeben, dass man aus den älteren Angaben durchaus keinen bestimmten Schluss auf die Menge der Carbonate in den grossen Weltmeeren machen kann. Es sieht freilich so aus, als ob die von Buchanan ausgeführten Bestimmungen der Kohlensäure im atlantischen Meere (bei welchen Versuchen er zuerst nach vorherigem Zusatz von Chlorbarium eindampfte, und schliesslich vermittelst starker Salzsäure vergeblich sich bestrebte, Kohlensäure im Residuum nachzuweisen) mit Sicherheit eine obere Grenze für die vorhandene Carbonatmenge abgeben müssten; in Wirklichkeit ist dies jedoch keineswegs der Fall.

Wie bekannt, beschützen unauflösliche Sulfate die Carbonate vor Zersetzung, sogar dann, wenn zum Austreiben der Kohlensäure so radicale Mittel, wie concentrirte Schwefelsäure in Anwendung gebracht werden, so dass man aus diesem Grunde es sogar für nöthig gefunden hat, die von Fresenius und Will angegebene Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in neutralen Carbonaten einer Modification zu unterwerfen.[1]) Die von Buchanan vorgenommene Untersuchung auf Kohlensäure im Residuum können darum nicht als Beweis dafür betrachtet werden, dass solche nicht vorhanden gewesen, und aus seinen eigenen Aussprüchen geht es auch deutlich hervor, dass er selbst derselben Meinung gewesen ist.

Um darüber in's Klare zu kommen, in wie weit beim Kochen des Seewassers die Zersetzung der in demselben enthaltenen neutralen Carbonate in grösserer Ausdehnung auch dann noch vor sich geht, wenn die Flüssigkeit unauflösliche Sulfate enthält, habe ich einige Versuche nach dem von Buchanan vorgeschlagenen Verfahren angestellt. Aus einigen Wasserproben, welche bei Untersuchung mittelst der von mir angewendeten Methode in Summa an sauer und

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse 5. Aufl., S. 364—66.

neutral gebundener Kohlensäure einen Gehalt von 96 Mgrm. und darüber per Liter gezeigt hatten, erhielt ich durch Eindampfen zur Trockne, nach Zusatz von Chlorbarium, nur gegen 50 Mgrm. ausgetriebene Kohlensäure, nur in einem ganz vereinzelten Falle ausnahmsweise über 50 Mgrm. per Liter. Dies besagt mit anderen Worten: die ausgetriebene Kohlensäuremenge war nicht sonderlich höher, als die von Buchanan für das Wasser der Aequatorialgegenden angegebene, und belief sich nur auf wenige Milligramm über den Werth, der nach zuverlässigen Beobachtungen der sauer gebundenen Kohlensäure allein zukommt. Die im Residuum zurückgebliebenen Carbonate nachzuweisen, war indessen auch mir nicht möglich.

Die Frage nach der Menge der Carbonate in den südlichen Meeren muss daher immer noch als eine offene betrachtet werden. Hoffentlich ist noch ein Theil der von den Reisen der Challengerexpedition heimgebrachten Wasserproben vorhanden, durch deren Untersuchung ein wichtiger Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen gegeben werden könnte.

Schliesslich benutze ich diese Gelegenheit, um Herrn Professor Waage meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für den Beistand, den derselbe mir in mancher Hinsicht bei meinen Arbeiten über diese Fragen geleistet hat.

Die hier beschriebenen Beobachtungen sind, so weit dieselben nicht am Bord während der Expedition angestellt wurden, im chemischen Laboratorium der Universität Christiania ausgeführt worden.

Christiania, April 1879.

Nachschrift.

Nachdem obige Abhandlung schon norwegisch niedergeschrieben, aber noch nicht in's Deutsche übersetzt war, traf hier das 2. und 3. diesjährige Heft der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie ein, in welchen

E. Bohlig eine Abhandlung[1]) veröffentlicht, aus welcher ich erfahre, dass derselbe bei seiner Arbeit mit natürlichen Mineralwassern Umsetzungen zwischen kohlensaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia beobachtet hat, die vollständig dem entsprechen, was ich nach den oben beschriebenen Versuchen hinsichtlich des Seewassers gefunden habe. Diese Umsetzungen können somit, da sie von zwei unabhängig von einander arbeitenden Chemikern beobachtet worden sind, als zweifellose Thatsachen angesehen werden.

Aus der angeführten Arbeit Bohlig's sah ich ferner, dass derselbe bereits im Sommer 1878 eine Abhandlung[2]) über dasselbe Thema veröffentlicht hat, welche bisher meiner Aufmerksamkeit entgangen war. Dieselbe würde indessen keinen wesentlichen Einfluss auf meine Untersuchungen haben ausüben können, da die wichtigsten der Beobachtungen, welche mich zu denselben Resultaten geführt, die Bohlig dort zuerst beschrieben, bereits 3—4 Monate früher ausgeführt waren, ehe seine erste Abhandlung gedruckt vorlag.

Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff;

von

Joh. Stingl und Th. Morawski,

Professoren an der k. k. Staatsgewerbeschule in Czernovitz.

In der Pariser Weltausstellung im Jahre 1878 nahm auf dem Gebiete der chemischen Grossindustrie die neue Methode der Wiedergewinnung des Schwefels und des kohlensauren Kalkes aus den Sodarückständen nach Schaffner und Helbig die hervorragendste Stelle ein. Die genannten Herren verfassten aus Anlass der Ausstellung eine ausführ-

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 18, 195.

[2]) Daselbst 17, 301.

liche Beschreibung ihrer Methode und brachten detaillirte Pläne der Anlage und Apparate der erwähnten Methode. Inzwischen erfolgten Berichte über dieselbe durch Professor Dr. W. Gintl[1]) in Prag und durch Professor Dr. G. Lunge.[2]) Eine kurze Notiz brachte ferner die Chemikerzeitung.[3]) Nach der erwähnten Brochüre besteht diese Methode darin, dass die frischen Sodarückstände in hermetisch geschlossene, eiserne, mit einem Rührwerke versehene Recipienten gelangen und dort mit einer entsprechenden Menge von Chlormagnesium versetzt werden. Hierbei verläuft „bei einer bestimmten höheren Temperatur" folgender Process:

I) $CaS + MgCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$.

Hierbei darf in dem Apparate kein Druck herrschen, im Gegentheile wird der gebildete Schwefelwasserstoff mittelst Ventilatoren oder Pumpen aus den Apparaten entfernt. Die Brochüre erwähnt dann, dass diese Umsetzung des Schwefelcalciums auch durch ein Gemenge von $MgCl_2$ und HCl vorgenommen werden kann, was sich offenbar nach dem Preise des wiedergewonnenen kohlensauren Kalkes und der Salzsäure richten wird.

Man erhält bei dieser ersten Operation einen grossflockigen Niederschlag von $Mg(OH)_2$ und den unzersetzten Rückstand der Sodabeschickung (kohlensaurer Kalk, Kohle, Aluminate, Silicate, Sand u. s. w.) in der beiläufigen Menge von 20 bis 30 % der verwendeten Sodarückstände. Diese festen Substanzen sind theils grobkörnig — die unzersetzten Rückstände —, theils sind sie locker und flockig — das Magnesiumhydroxyd. Wird daher diese Flüssigkeit durch feine Siebe filtrirt, so geht das flockige Magnesiumhydroxyd mit der Chlorcalciumlösung durch das Sieb und die gröberen unzersetzten Rückstände bleiben auf dem Siebe zurück. Hierdurch wird eine zweckmässige Reinigung des zu regenerirenden kohlensauren Kalks bewerkstelligt.

---

[1]) Oesterreichische Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie in Prag.

[2]) Dingler's Journ. **231**, 345.

[3]) 3. Jahrgang, S. 114.

In die so vorbereitete, das $Mg(OH)_2$ enthaltende Chlorcalciumlösung wird in eigenen Gefässen Kohlensäure geleitet, und es geht hierbei folgende Reaction vor sich:

II) $CaCl_2 + Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3 + H_2O$.

Wenn man aber aus der erwähnten Flüssigkeit das $Mg(OH)_2$ absetzen lässt, was leicht und rasch erfolgt, so kann man eine klare Lösung von Chlorcalcium abziehen und dieselbe später bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure benutzen.

Der bei der Reaction I gewonnene Schwefelwasserstoff wird nun mit schwefliger Säure und einer wässrigen Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium in Wechselwirkung gebracht, und zwar besagt die Brochüre in nahezu äquivalenten Mengen. Diese Einwirkung erfolgt entweder in Bottichen oder in Thürmen, in welch' letzterem Falle Schwefelwasserstoff an der tiefsten Stelle und etwas höher schweflige Säure in den Thurm eintreten, während die Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ den Gasen von oben nach unten entgegenfliesst. Die schweflige Säure kann entweder aus einem Kiesofen, oder durch Verbrennung von H_2S, oder aus SO_2-haltigen Gichtgasen gewonnen werden. Sie kann entweder direct in die Zersetzungsapparate geleitet oder nach Art der Salzsäurecondensation in Wasser, Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung geleitet werden. Die Brochüre erwähnt nun weiter: Wenn man die Lösungen von H_2S und SO_2 mischt in dem Verhältnisse $SO_2 : 2H_2S$, so findet folgende einfache Reaction statt: $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$. Der hierbei entstehende Schwefel scheidet sich im feinst vertheilten Zustande ab, und es entsteht eine milchige Flüssigkeit, in welcher der abgeschiedene Schwefel in Suspension erhalten wird. Fügt man aber eine Lösung von $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ hinzu, so scheidet sich der Schwefel flockig aus, da hierdurch die bekannte Bildung von Pentathionsäure verhindert wird. Der abgeschiedene Schwefel setzt sich in Folge seiner flockigen Beschaffenheit leicht ab und kann von der Salzlösung leicht getrennt werden, was ausserhalb der Thürme in einfachen Filtern geschieht. Die Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ kann von Neuem verwendet werden.

Dies in Kurzem die interessanten Processe, die Schaffner-Helbig in ihrer patentirten Methode zur Anwendung bringen. Die Wichtigkeit derselben für den Leblanc'schen Sodaprocess hat Lunge in dem früher erwähnten Berichte hervorgehoben.

Mit dem Studium der Thionsäuren beschäftigt, zog diese Methode in chemischer Beziehung unsere Aufmerksamkeit in besonderem Grade auf sich, und wir studirten den neuen Process in seinen einzelnen Phasen. Die Resultate dieser Studien ergänzen und erklären diese interessante Methode. Jedem Chemiker muss es vor Allem mit Befriedigung erfüllen, dass endlich mit dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen auch auf diesem Gebiete einfache, bestimmt verlaufende Reactionen zur Anwendung kommen, so dass diese Methode zu einer echt wissenschaftlichen wurde, die gleichzeitig für das praktische Leben wichtige Folgen hat; denn die bis jetzt im Grossen verwendeten Schwefelregenerationsmethoden von L. Mond, M. Schaffner und P. W. Hofmann kranken alle an Zufälligkeiten und an verschiedenen neben einander verlaufenden Processen, welche bei der für diese Methode nothwendigen Oxydation der Sodarückstände stattfinden. Daher kommt es auch, dass nach den genannten Methoden höchstens 50—60 % des in den Sodarückständen vorhandenen Schwefels zu gewinnen sind, während mittelst der neuen Schaffner-Helbig'schen Methode nach Angabe der Erfinder bis 90 % Schwefel erhalten werden.

Wenn wir im Allgemeinen die Schaffner-Helbig'sche Methode betrachten, so beruht sie im Wesentlichen auf dem Process, welchen Gossage zuerst versuchte, nämlich aus dem Schwefelcalcium der Sodarückstände direct Schwefelwasserstoff zu erzeugen, um diesen Schwefelwasserstoff dann auf Schwefel zu verwerthen. Gossage verwendete bekanntlich 1838 zur Zersetzung des Schwefelcalciums zuerst feuchte Kohlensäure und liess den Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure und Wasser einwirken, allein der Schwefel schied sich nicht in geeigneter Weise ab. Hierauf liess er H_2S und SO_2 bei höherer Temperatur auf einander einwirken, indem er einen

Theil des H_2S verbrannte und die hierbei entstehende SO_2 dann mit unverändertem H_2S, der über dem Roste einströmte, bei höherer Temperatur zur Wechselwirkung brachte, so dass der Schwefel in dampfförmigem Zustande aus dem Ofen kam und in Thürmen durch Wasser condensirt wurde. Allein mit dem Schwefelwasserstoffe ging Kohlensäure fort, so dass die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs nicht leicht war. Endlich fand Gossage 1857, dass Wasserdampf bei höherer Temperatur CaS zersetzt in H_2S und CaO, so dass dem entweichenden H_2S keine Kohlensäure beigemengt war. Aber auch diese Methode konnte sich in der Praxis nicht Eingang verschaffen. Schon früher, 1856, zersetzte P. A. Favre in Montpellier die in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Salzsäure und leitete den Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure. Auch diese Methode scheiterte in der Praxis und zwar daran, dass der Schwefel aus der Flüssigkeit nicht ausgeschieden werden konnte. Das Neue und der Erfolg der Schaffner-Helbig'schen Methode liegt nun nicht nur in dem neuen Processe der Schwefelwasserstofferzeugung, sondern auch und vor Allem in der Verwendung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösungen bei der Einwirkung von SO_2 auf H_2S.

Zu dem letzten Punkte müssen wir bemerken, dass im Jahre 1850 Sobrero und Selmi[1]) angaben, dass der bei Zersetzung wässriger schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefel mit wenig Wasser eine Emulsion bilde, mit viel Wasser eine fast klare Flüssigkeit, die jedoch keine Lösung ist. Durch Salzlösungen wird er als zähe, elastische Masse abgeschieden, die sich sehr lange unverändert erhält. De Lucca und Ubaldini[2]) fanden, dass „sel marin" (Meersalz) den Schwefel, herrührend von obiger Zersetzung, in flockiger Form abscheide.

Die Beantwortung der Frage, warum dies geschehe, vermissen wir bei allen diesen Beobachtungen. Schaffner-Helbig bleibt das Verdienst gewahrt, diese hingeworfenen

---

[1]) Kraut-Gmelin, 6. Aufl., I. Bd., 2. Abth., S. 165.
[2]) Compt. rend. 64, 1202.

Angaben für einen wichtigen Zweck nutzbar gemacht zu haben. Nach diesen einleitenden Bemerkungen wollen wir über die Resultate unserer eigenen Studien berichten.

Einwirkung von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium.

Zum Studium dieser Reaction stellten wir uns Schwefelcalcium durch Glühen eines Gemenges von Gyps mit Kohle im Sefström'schen Ofen dar. Die Masse war von etwas unveränderter Kohle grau und entwickelte bei Behandlung mit Salzsäure ca. 40% Schwefelwasserstoff. G. Lunge giebt in dem erwähnten Berichte an, $MgCl_2$ wirke auf die frischen Sodarückstände energisch ein. Uns standen leider keine frischen Sodarückstände zur Verfügung, und wir substituirten denselben das direct bereitete Schwefelcalcium. Die Einwirkung verschieden concentrirter Lösungen von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Atmosphärendrucke durchaus nicht energisch. Man bemerkt unter diesen Umständen keine Gasentwicklung, nur ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt auf. Anders verläuft die Reaction bei höherer Temperatur. Wir fanden, dass die Höhe der Temperatur, bei welcher energische Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, abhängig ist von der Concentration der zur Verwendung kommenden Chlormagnesiumlösung. Eine ganz concentrirte Chlormagnesiumlösung entwickelt mit Schwefelcalcium bei 40°—45° Schwefelwasserstoff, während eine 10proc. Lösung erst bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkte des Wassers zersetzt wird. Da wir in der uns zur Verfügung stehenden Literatur nirgends eine Erklärung dieses Processes fanden, und Schaffner und Helbig auch keine geben, so fragten wir uns, welches sind die Ursachen dieser Reaction und welche chemischen Vorgänge finden dabei statt? Um diese Frage zu beantworten, verfuhren wir folgendermaassen: Schwefelcalcium wurde mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium bei gewöhnlicher Temperatur (17°) versetzt und etwas umgerührt. Es fand nur eine geringe, durch den Geruch wahrnehmbare Schwefelwasserstoffentwicklung statt. Die Lösung wurde

rasch abfiltrirt. Das anfangs klare Filtrat zeigt nun folgendes Verhalten. Beim Stehen an der Luft trübt es sich und scheidet einen flockigen, unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Körnchen erkennbaren Niederschlag ab. Dieselbe Abscheidung erfolgt auch beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser und heftigem Schütteln. In beiden Fällen tritt keine merkliche Bildung von Schwefelwasserstoff auf. Wird dieser Niederschlag aber mit HCl behandelt, so entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefel wird ausgeschieden: ein Beweis, dass dieser Niederschlag ein Polysulfuret ist; da die filtrirte Flüssigkeit Chlormagnesium enthält, so halten wir diese flockigen Ausscheidungen für die Verbindung Mg_4S_5.[1]) Die Bildung dieses Körpers ist nur dann möglich, wenn Einfach-Schwefelmagnesium in Lösung ging, und wir erklären uns den Vorgang nach folgender Gleichung:

$$5\,MgS + H_2O + O = Mg_4S_5 + Mg(OH)_2.$$

Wird nun Mg_4S_5 mit Salzsäure behandelt, so entstehen die oben erwähnten Körper nach dem Schema:

$$Mg_4S_5 + 8\,HCl = 4\,MgCl_2 + 4\,H_2S + S.$$

Wird aber das ursprüngliche Filtrat, welches Einfach-Schwefelmagnesium enthalten muss, erhitzt, so entsteht kein Mg_4S_5, sondern es entweicht stürmisch Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich Magnesiumhydroxyd aus. Aus diesen Beobachtungen gehen folgende wichtige Schlüsse hervor: $MgCl_2$ setzt sich mit CaS in der Kälte nach folgender Gleichung um:

$$MgCl_2 + CaS = CaCl_2 + MgS.$$

Nach unseren Versuchen ist das Schwefelmagnesium in Wasser leichter löslich, als die spärlichen Angaben besagen. Wird aber die Umsetzung bei höherer Temperatur vorge-

---

[1]) Siehe Kraut-Gmelin, Bd. II, 1. Abth. S. 451. Dort heisst es: Wasser löst sehr wenig Schwefelmagnesium, welche Lösung beim Stehen, rascher beim Erwärmen H_2S entwickelt und Magnesiahydrat abscheidet (Fremy).

In demselben Bande S. 451 u. 452 heisst es ferner: Durch Ueberleiten von Schwefeldampf mit Hilfe von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff wird kein Mehrfach-Schwefelmagnesium gebildet. Die Analysen deuten aber auf Mg_4S_5.

nommen, so wie Schaffner und Helbig bei ihrer Methode wirklich vorgehen, so zerfällt das Schwefelmagnesium sogleich im Momente des Entstehens, indem Schwefelwasserstoff und Magnesiumhydroxyd gebildet werden. Die hierbei stattfindende chemische Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Diese äusserst interessante und für die Praxis wichtige Reaction zwischen CaS, $MgCl_2$ und H_2O beruht daher in erster Linie auf einer Umsetzung, indem aus den leicht zersetzlichen Verbindungen CaS und $MgCl_2$ die feste, gleichsam in vollem mechanischen Gleichgewichte sich befindende Verbindung $CaCl_2$ entsteht. Die beiden abgeschiedenen Bestandtheile Mg und S vereinigen sich bei niederer Temperatur zu MgS, durch Wärmezufuhr aber werden andere Atomgruppirungen eingeleitet, es tritt Wasser in die Action und es entstehen die beiden stabileren Verbindungen $Mg(OH)_2$ und H_2S. Diese Zersetzung des Schwefelmagnesiums erfolgt noch rascher, wenn, wie Schaffner und Helbig verfahren, durch Ventilatoren oder Pumpen der Schwefelwasserstoff immer entfernt wird. Diese Reaction ist auch physikalisch interessant, denn sie befindet sich im Einklange mit Pfaundler's Theorie über die Dissociation.[1])

Ein grosser Vortheil für die praktische Verarbeitung der Sodarückstände nach dieser Methode liegt noch darin, dass nur das Schwefelcalcium der Sodarückstände zersetzt wird, während z. B. durch Salzsäure auch kohlensaurer Kalk, welcher in den Rückständen manchmal bis zu 20 % vorhanden ist, zersetzt werden würde.

An die eben mitgetheilten Versuche schliessen wir an, dass wir die Beobachtung machten, dass concentrirte Lösungen von Carnallit und Kainit das Schwefelcalcium auch leicht und vollständig zerlegen, ein Verhalten, welches für technische Zwecke verwerthbar sein dürfte.

Wir kommen nun zum zweiten Theile unserer Untersuchung, nämlich zur

---

[1]) Siehe Handwörterbuch, N. F., S. 1004.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure, bei Gegenwart von Salzen.

Dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser eine Säure entstehe, ist eine alte bekannte Thatsache. Schon Dalton[1]) beobachtete dieselbe. Wackenroder erkannte diese Säure als Pentathionsäure und stellte für ihre Entstehung die Gleichung auf:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + 5\,S + 4\,H_2O.$$

Die Bildung der Pentathionsäure bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 auf H_2S wurde als der Hauptübelstand bezeichnet, wenn es galt, fabrikmässig nach dieser Methode Schwefel darzustellen. Einerseits sollte die entstehende Pentathionsäure den Schwefelverlust erklären, andererseits galt sie als die Ursache dafür, dass der ausgeschiedene Schwefel sehr schwer und dann nur theilweise aus der Flüssigkeit sich absetzte.

Chancel und Diacon wollen entgegen Wackenroder gefunden haben, dass Schwefelwasserstoff im Ueberschusse verwendet, die Pentathionsäure wieder zersetze. Wagner giebt im Jahresberichte (1867, S. 163) folgende Gleichung hierfür an:

$$S_5O_5 + 5\,H_2S = 5\,H_2O + 10\,S,$$

so dass nach Wagner bei einem Verhältnisse von einem Molekül SO_2 zu 2 Mol. H_2S nur Schwefel und Wasser entstände. Ebenso soll nach Weldon[2]) keine Pentathionsäure entstehen, wenn man gasförmigen Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure leitet. Lunge giebt in seinem früher erwähnten Berichte an, dass nach Schaffner und Helbig bei Gegenwart von Neutralsalzen, wie z. B. Chlorcalcium oder Chlormagnesium, keine Pentathionsäure entstehe und sogar beim Zusatze solcher Salze die schon gebildete Pentathionsäure wieder zersetzt wird. Man sieht, dass diese Angaben sehr weit auseinandergehen. Wir suchten deshalb folgende Fragen zu beantworten:

---

[1]) Kraut-Gmelin, Bd. I, 2. Abth., S. 175.

[2]) Dingler's Journ. **224**, 319.

1) Wie verhält sich Schwefelwasserstoff gegen $H_2S_5O_6$ und gegen eine Lösung von $H_2S_5O_6$ bei Gegenwart von Neutralsalzen?

2) Wie verhalten sich Salzlösungen gegen Pentathionsäure und welche Vorgänge finden statt, wenn H_2S und SO_2 in Gegenwart von Salzlösungen auf einander einwirken?

3) Was ist die Ursache davon, dass Salzlösungen den nach der Einwirkung von SO_2 auf H_2S gebildeten, äusserst fein suspendirten Schwefel ausfällen?

Bevor wir zur Beantwortung dieser Fragen gehen, wollen wir unsere Betrachtungen über die Darstellung der Pentathionsäure und über deren qualitative und quantitative Bestimmung hier einschalten. Die beste und am raschesten zum Ziele führende Methode zur Darstellung einer verdünnten Pentathionsäurelösung ist folgende: Man leitet gasförmigen Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure (10proc.), bis die Flüssigkeit schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Hierauf versetzt man dieselbe allmählich mit so viel kohlensaurem Baryt, bis der Schwefel flockig abgeschieden wird, und filtrirt rasch ab, weil ein Ueberschuss von kohlensaurem Baryt, wie wir später sehen werden, beim längeren Stehen die Pentathionsäure theilweise wieder zersetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird vorsichtig der gelöste Baryt entfernt. Um die Pentathionsäure neben Tetra- und Trithionsäure nachzuweisen, eignet sich die von Kessler zuerst angegebene Methode mittelst ammoniakalischer Silberlösung gut, d. h. das Reagens giebt an, dass Pentathionsäure in einer Lösung vorhanden ist, Tetra- und Trithionsäure werden hierdurch nicht angezeigt.

Um aber überhaupt nachzuweisen, dass die Polythionsäuren (Penta-, Tetra-, Trithionsäure) in einer Lösung vorhanden sind, eignet sich nach unseren Untersuchungen in vorzüglicher Weise eine klare Lösung von Bleioxydkali, $Pb(OK)_2$. Natürlich muss man vor dem Zusatze des $Pb(OK)_2$ durch Erwärmen der Flüssigkeit und Einleiten von Kohlensäure allen Schwefelwasserstoff entfernen. Wird also eine von Schwefelwasserstoff befreite Lösung der erwähnten

Polythionsäuren mit $Pb(OK)_2$ versetzt und gekocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Diese Reaction beruht darauf, dass ein Ueberschuss von Kali diese Polythionsäuren beim Kochen unter Bildung von Mehrfach-Schwefelkalium neben unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Kalium zersetzt, wobei ersteres mit dem gelösten Bleioxyd unter Bildung von Kali einen Niederschlag von Schwefelblei bildet. Interessant ist besonders das Verhalten der Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erdmetalle. Bei der Einwirkung von Kalilauge oder des Calciumhydroxydes in Form von Kalkwasser wird aus den Lösungen der Pentathionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Trübung der Flüssigkeit Schwefel abgeschieden, während bei Tetra- und Trithionsäure dieser Vorgang nicht stattfindet. Wird hierauf die Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Schwefel gekocht, so entstehen lösliche Polysulfurete, welche durch Bleioxydkali leicht nachgewiesen werden können; ferner entwickelt die Lösung, mit Salzsäure versetzt, sogleich schweflige Säure, ein Beweis, dass sich schwefligsaures Kali gebildet hat, und erst nach einiger Zeit scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten Lösung Schwefel aus unter erneuter Entwicklung von schwefliger Säure, wodurch auch das Vorhandensein von unterschwefligsaurem Kali bewiesen ist.

Die eben beschriebene Umwandlung erfolgt auch beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Einwirkung von Kalilauge auf eine Lösung von Pentathionsäure verlaufen daher folgende zwei Processe:

1) $5\,H_2S_5O_6 + 10\,KOH = 5\,K_2S_4O_6 + S_5 + 10\,H_2O.$

2) $5\,K_2S_4O_6 + 5\,S + 18\,KOH = 7\,K_2S_2O_3 + 6\,K_2SO_3 + K_2S_5 + 9\,H_2O.$

Es ist dies eine Bestätigung der Kessler'schen Formelgleichung gegenüber der von Fordos und Gelis.[1])

Was nun die quantitative Bestimmung des in Form von Thionsäuren vorhandenen Schwefels anbelangt, so wurde dieselbe nach der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure

[1]) Kraut-Gmelin, Bd. I, 2. Abth., S. 177.

durch Ausfällen mit Chlorbarium bewerkstelligt. Da bei der gegenseitigen Einwirkung von H_2S und SO_2 immer die freien Polythionsäuren entstehen, so versuchten wir, wie sich diese gegen Chamäleonlösungen verhalten, um vielleicht zu einer maassanalytischen Bestimmung derselben zu gelangen. Für diese Untersuchung ist nun folgende Thatsache beachtenswerth: Die freie Pentathionsäure wird von Chamäleon, ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages, rasch oxydirt, bis sie in Trithionsäure verwandelt ist. Von da an scheidet sich selbst bei Gegenwart von freier Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein brauner feinpulveriger Niederschlag von Mangan-Sauerstoffverbindungen ab, der die weitere Titrirung erschwert. Aber auch die Trithionsäure wird bis zu Schwefelsäure oxydirt, und zwar erfolgt dies bei einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure und schwachem Erwärmen.[1])

Da es sich bei den vorliegenden Untersuchungen immer nur um die freie Pentathionsäure handelte, so kamen wir mittelst einer Titrirung mit Chamäleon derart zum Ziele, dass wir rasch einen klaren Einblick über die relative Menge gebildeter Pentathionsäure erhielten.

Der Process, der hierbei stattfindet, verläuft in zwei Phasen:

1) $10\,H_2S_5O_6 + 3\,K_4Mn_4O_{16} = 6\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 8\,MnS_4O_6 + 2\,H_2S_4O_6 + 8\,H_2O.$

Die freie Tetrathionsäure wird ebenfalls von Chamäleon ohne Zugabe von H_2SO_4 und ohne Abscheidung eines braunen Pulvers oxydirt, wobei trithionsaure und schwefelsaure Salze entstehen neben freier Trithionsäure nach folgender Gleichung:

2) $10\,H_2S_4O_6 + 3\,K_4Mn_4O_{16} = 6\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 8\,MnS_3O_6 + 2\,H_2S_3O_6 + 8\,H_2O.$

Sobald dieser Process zu Ende, also alle Penta- und Tetrathionsäure in Trithionsäure und Schwefelsäure verwandelt sind, scheidet sich der erwähnte braune Körper in feinst vertheiltem Zustande aus, welcher durch viel freie Schwefelsäure allmählich gelöst wird, bis alle Trithionsäure in Schwefelsäure verwandelt ist.

---

[1]) Siehe F. Muck, Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 446.

Aus den angegebenen Reactionen lässt sich nun leicht berechnen, dass 25 Moleküle Pentathionsäure 9 Moleküle $K_4Mn_4O_{16}$ brauchen, um zu Trithionsäure oxydirt zu werden. Wenn man bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure und beim Erwärmen weiter titrirt, wie wir schon erwähnten, so kann endlich auch die Trithionsäure zu Schwefelsäure oxydirt werden, und dann kommt auf ein Molekül $H_2S_5O_6$ ein Molekül $K_4Mn_4O_{16}$, und es findet folgende Gleichung statt:

$$H_2S_5O_6 + K_4Mn_4O_{16} + H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 2H_2O.$$

Auf Grund des Verhaltens der freien Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, sowie gegen Chamäleonlösung müssen wir der Ansicht Spring's widersprechen, welcher die Existenz der Pentathionsäure bestreitet.

Unterschwefligsaures Natrium lässt sich mit Chamäleon sehr leicht und bequem ohne Zugabe einer Säure titriren wobei die von uns beschriebene Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ [1]) grossflockig abgeschieden wird. Es findet hierbei folgende Reactionsgleichung statt:

$$3Na_2S_2O_3 + 2K_4Mn_4O_{16} + 3H_2O = 3Na_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 2Mn_4KH_3O_{10}.$$

Wir gehen nun an die Beantwortung obiger Fragen. Was zunächst das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Pentathionsäure betrifft, so machten wir folgende Beobachtungen. Wird in eine Lösung von Pentathionsäure Schwefelwasserstoff geleitet, so zersetzt sie sich allmählich und es scheidet sich Schwefel aus. In dem Maasse, als Schwefel ausgeschieden wird, verschwindet nach und nach die Reaction auf Pentathionsäure. Diese Zersetzung geht aber sehr langsam vor sich und es ist hierzu ein grosser Ueberschuss von Schwefelwasserstoff nothwendig. Selbst nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine etwa 10procentige Lösung von Pentathionsäure können in dem Filtrate vom abgeschiedenen Schwefel mittelst Bleioxydkali noch Polythionsäuren nachgewiesen werden. Wir können hier bemerken, dass eine

[1]) Siehe dies. Journ. [2] **18**, 78.

Lösung von Tetrathionsäure ebenfalls durch viel Schwefelwasserstoff langsam zerlegt wird. Erwärmen der Lösung befördert die Zersetzung der Pentathionsäure. Schwefelsäure konnte unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden, ebenso keine andere gelöste Schwefelverbindung, so dass angenommen werden muss, die Pentathionsäure zerfalle mit Schwefelwasserstoff schliesslich in Schwefel und Wasser. Diese Zerlegung, wir wiederholen es, erfolgt aber äusserst langsam, und es ist viel Schwefelwasserstoff hierzu nothwendig. In der Praxis kommt daher dieser Process wenig in Betracht, weil enorme Mengen Schwefelwasserstoff nutzlos entweichen müssten und eine Zeitvergeudung stattfände, die zu den erhaltenen Resultaten in gar keinem Verhältnisse stände.

Um das Verhalten der Pentathionsäurelösung gegen Salzlösungen zu prüfen, wurde dieselbe mit Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$ und mehreren anderen gelösten Substanzen im Ueberschusse versetzt und 3—4 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte sich nun, dass die Pentathionsäure nicht zersetzt wurde. Die neutralen Salzlösungen sind chemisch ganz wirkungslos auf die Pentathionsäure. Mittelst ammoniakalischer Silberlösung, mit Bleioxydkali und Chamäleon konnte ihre Gegenwart und relative Menge vor und nach dem Versuche genau constatirt werden. Es muss daher der Ausspruch, dass die Lösungen der Neutralsalze die Pentathionsäure zerlegen, dahin berichtigt werden, dass die Neutralsalze auf Pentathionsäure nicht zersetzend einwirken. Ganz anders verhalten sich die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien. Sie geben schliesslich dieselben Zersetzungsproducte der Pentathionsäure, wie die entsprechenden Hydroxyde, welche Vorgänge wir schon ausführlich bei Gelegenheit der qualitativen Bestimmung der Pentathionsäure beschrieben haben; nur erfolgt bei den Carbonaten die allmälige Zersetzung der Pentathionsäure in unterschwefligsaures, schwefligsaures Salz und in Polysulfurete neben Abscheidung von Schwefel langsamer und viel weniger energisch, als bei den Hydroxyden. Endlich entstehen auch Sulfate als

letztes Zersetzungsproduct. Diese schliessliche Zersetzung erfordert ebenfalls viel Zeit und ist in letzter Linie auf die bekannte Thatsache zurückzuführen, dass die Salze der Pentathionsäure, besonders mit starken Basen viel leichter, als die freie Säure zerfallen.

Relativ am raschesten verläuft hierbei die Zerlegung der Pentathionsäure in Schwefel und eine schwefelärmere Thionsäure.

Wird eine Pentathionsäurelösung mit K_2CO_3, Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ versetzt, so scheidet sich sogleich Schwefel aus, wobei Tetrathionsäure entsteht, wie das Verhalten gegen Chamäleon beweist; denn die Lösung reducirt dasselbe rasch in der Kälte. Beim längeren Stehen der Flüssigkeit oder rascher beim Kochen verschwindet der ausgeschiedene Schwefel wieder und es entstehen Polysulfurete, erkennbar durch die Bildung von PbS mittelst $Pb(OK)_2$. Das gebildete tetrathionsaure Alkali zerfällt nur sehr langsam allmählich in der oben angegebenen Art. Wird ferner eine reine Pentathionsäurelösung mit gepulvertem $CaCO_3$ versetzt, so entsteht vor Allem unter Schwefelabscheidung tetrathionsaurer Kalk, erkennbar durch das Verschwinden der Reaction mittelst ammoniakalischer Silberlösung und daran, dass Chamäleonlösung in der Kälte zersetzt wird, ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages. Beim längeren Stehen, rascher wieder beim Erwärmen, entsteht Trithionsäure, endlich schwefelsaurer Kalk und abgeschiedener Schwefel. Wird der Versuch in der Art abgeändert, dass man in die Masse, nachdem $CaCO_3$ im Ueberschuss zugegeben wurde, H_2S einleitet, so wird der tetrathionsaure Kalk sogleich zerlegt. Es entsteht hauptsächlich unterschwefligsaurer Kalk. Im Filtrate kann durch kein Reagens eine der erwähnten Polythionsäuren nachgewiesen werden. Dasselbe findet statt, wenn man bei Gegenwart von $CaCO_3$ im Ueberschuss H_2S und SO_2 in wässriger Lösung auf einander einwirken lässt in der Art, dass H_2S im Ueberschuss zur Wirkung gelangt.

Wir erklären uns diese für die Praxis wichtige Reaction auf folgende Art. Es entsteht neben tetrathionsaurem Kalk Calciumsulfhydrat. Aus der Wechselwirkung zwischen

diesen beiden entsteht unterschwefligsaurer Kalk und Schwefel nach folgender Gleichung:

$$CaS_4O_6 + CaH_2S_2 = 2\,CaS_2O_3 + S_2 + H_2S.$$

Chancel und Diacon fanden Aehnliches bei der Einwirkung von K_2S auf $K_2S_4O_6$.[1])

Genau dieselben Vorgänge finden statt, wenn man H_2S und SO_2 bei Gegenwart von Salzlösungen oder festem $CaCO_3$ direct auf einander einwirken lässt. Unter allen Umständen entsteht $H_2S_5O_6$, eventuell CaS_2O_3. Es ist daher die Ansicht unrichtig, dass die Salzlösungen die Bildung der Pentathionsäure verhindern. Nur durch eine lange andauernde Einwirkung von H_2S in grossem Ueberschuss kann die Pentathionsäure weiter zersetzt werden, wie früher gezeigt wurde.

Schaffner und Helbig geben aber in der citirten Beschreibung an, dass sie immer mit einem Ueberschusse von SO_2 arbeiten, wegen der gefährlichen Einwirkung des H_2S auf den menschlichen Organismus. Es entsteht daher bei diesem Processe um so sicherer Pentathionsäure. Wir haben durch zahlreiche Versuche, die unter den verschiedensten Umständen angestellt wurden, constatirt, dass immer Pentathionsäure entsteht, die ohne jeden Einfluss auf die Abscheidung des Schwefels ist. Die Pentathionsäure übt daher nur auf das quantitative Ausbringen des Schwefels Einfluss. Was nun diesen Punkt anbelangt, so sollen folgende quantitative Versuche denselben erläutern.

Wir stellten uns eine Lösung von SO_2 in Wasser dar, welche in 100 Ccm. 0,992 Grm. SO_2 enthielt.

1) In 250 Ccm. dieser Lösung leiteten wir H_2S, bis der Geruch nach SO_2 verschwand. Wir erwähnen hier, was für alle folgenden Versuche gilt, dass wir zwei Kolben vorschlugen. Der erste enthielt die Schwefligsäurelösung, resp. auch die Salzlösung; der zweite enthielt destillirtes Wasser, um den Gasverlust so viel als möglich zu vermeiden.

In obige mit H_2S gesättigte Lösung, welche den abgeschiedenen Schwefel in äusserst fein vertheiltem Zustande enthielt, brachten wir allmählich 4 Ccm. einer Chlorcalcium-

[1]) Kraut-Gmelin, I. Bd., 2. Abth., S. 178.

lösung, welche in 1 Ccm. 0,02835 Grm. $CaCl_2$ enthielt. Der Schwefel schied sich schön flockig und rasch ab. Er wurde durch ein bei 100—105° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Er wog 3,01 Grm. Nach der Gleichung $SO_2 + 2H_2S$ sollte man 3,72 Grm. Schwefel erhalten. Dieser Versuch ergab also 80,9% S. Das klare Filtrat zeigte nun alle qualitativen Reactionen der Pentathionsäure. Beim längeren Stehen desselben trübte es sich, indem nach Früherem der noch vorhandene H_2S weiter zersetzend auf die Pentathionsäure einwirkte.

2) Es wurde in 250 Ccm. derselben Lösung von SO_2 8 Stunden lang H_2S eingeleitet, so dass ein sehr grosser Ueberschuss von H_2S verwendet wurde. Die Flüssigkeit wurde mit 10 Ccm. $CaCl_2$-Lösung versetzt, und wir erhielten 3,431 Grm. S, entsprechend 92,2%.

3) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S 6 Stunden lang behandelt und mit 20 Ccm. $CaCl_2$-Lösung versetzt, ergaben 3,349 Grm. S, entsprechend 90%. Auch bei diesen beiden Versuchen, wie bei allen folgenden, wurden die Filtrate qualitativ und quantitativ untersucht und immer die Pentathionsäure constatirt. In den zwei zuletzt angeführten Fällen verlor man ca. 8—10% S, welcher Verlust theilweise durch den wegen der Bildung von Pentathionsäure nicht zur Wirkung gekommenen Schwefelwasserstoff und theilweise in Folge der Entstehung der Pentathionsäure selbst erklärt ist.

4) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt, dann mit 4,5 Ccm. einer Lösung von $MgCl_2$ (1 Ccm. enthält 0,0303 Grm.) gefällt, ergab 3,262 Grm. S, entsprechend 87,7%.

5) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S lange (12 Stunden) behandelt und mit 30 Ccm. der auf das 4-fache verdünnten obigen $MgCl_2$-Lösung gefällt, ergab 3,624 Grm. = 97,4% S.

6) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit 400 Ccm. concentrirtem Gypswasser gefällt, scheidet sich der Schwefel flockig aus: gewogen 3,2175 Grm. = 86,5% S. Ein zweiter und dritter Versuch ergaben, dass 92 und 90% S durch Gypswasser abgeschieden werden, wenn man H_2S lange einwirken lässt.

7) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit 28 Ccm. gewöhnlichem Natriumphosphat gefällt (1 Ccm. enthielt 0,01 Grm.) ergaben 3,242 Grm. S, entsprechend 92,2 %.

8) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit Natronsalpeterlösung gefällt, gaben 3,2085 Grm. = 86,2 % Schwefel.

9) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und 20 Ccm. KCl (1 Ccm. mit 0,08 Grm. KCl) zugesetzt, gaben 3,208 Grm. = 86,2 % S.

10) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit 150 Ccm. einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz gefällt (1 Ccm. mit 0,04 Grm. krystallisirtes Salz) gaben 3,205 Grm. = 86,15 % S.

Analoge Versuche und noch mehrere andere wurden in der Art ausgeführt, dass man zur Lösung der schwefligen Säure zuerst die betreffende Salzlösung brachte und hierauf H_2S einleitete, bis die Flüssigkeit nach H_2S roch. Immer schied sich der Schwefel flockig aus, und dessen Menge betrug, wie früher, 86—94 % des gewinnbaren Schwefels. Je länger Schwefelwasserstoff einwirkte und ein je grösserer Zeitraum vom Einleiten bis zur Filtration verstrich, desto höher war die Ausbeute an Schwefel. Einen wesentlichen Einfluss auf das Ausbringen des Schwefels übt die Concentration der Schwefligsäurelösung. Je concentrirter dieselbe wird, desto weniger Schwefel wird ausgeschieden, desto mehr Pentathionsäure entsteht, wie von vielen Versuchen einige beweisen:

250 Ccm. SO_2-Lösung, enthaltend 2,4 Grm. SO_2, gaben, mit $CaCl_2$-Lösung gefällt, 3,414 Grm. S, entsprechend 94,83 % S.

250 Ccm. SO_2-Lösung, enthaltend 2,47 Grm. SO_2 und wie früher gefällt, gaben 3,437 Grm. S = 92,33 %.

100 Ccm. Lösung, enthaltend 5,18 Grm. SO_2 und mit $MgCl_2$ gefällt, gaben 5,581 Grm. S = 71,8 %.

100 Ccm. derselben Lösung, mit $CaCl_2$ gefällt, gaben 6,0425 Grm. = 77,7 % S.

Aus diesen und vielen anderen Versuchen geht hervor, dass in der Praxis genügende Wassermengen bei

der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 und H_2S anzuwenden seien.

Physikalisch interessant ist die Thatsache, die wir bei diesen Versuchen genau beobachteten, dass die Kalium- und Bariumsalze den Schwefel in plastischer Modification, während die Calcium-, Magnesium- und Natriumsalze denselben in der gewöhnlichen flockigen Form abscheiden. Die Ammonsalze fällen den Schwefel mit grauweisser Farbe.

Die klaren Filtrate vom abgeschiedenen Schwefel enthielten nach allen Versuchen, selbst wenn man sie Tage lang stehen liess, Pentathionsäure in grösserer oder geringerer Menge. Wir bestimmten in den meisten Fällen den Gesammtschwefel und relativ den in Form von Pentathionsäure vorhandenen.

Es mögen einige Versuche hier erwähnt sein; dabei wiederholen wir, dass aller H_2S durch Einleiten von CO_2 und Erwärmen zuvor entfernt und beim Titriren mit Chamäleon auf die entstehende Salzsäure in jenen Fällen Rücksicht genommen wurde, wo die Abscheidung des Schwefels mittelst eines Chlorides erfolgte. Wir führten zuerst eine Reihe von Versuchen durch, bei welchen wir die Entstehung der Pentathionsäure begünstigten.

1) 100 Ccm. SO_2-Lösung (5,18 Grm. SO_2 enthaltend), mit SH_2 gesättigt und mit $MgCl_2$ gefällt, gaben 5,80 Grm. = 74,6 % S, statt 7,77 Grm. nach der Theorie. Das Filtrat wurde auf 1 Liter verdünnt und in 250 Ccm. des Filtrates der Gesammtschwefel bestimmt, ergab 0,897 Grm. S; in 250 Ccm. die in der Kälte gebildete Schwefelsäure bestimmt, entsprach 0,040 Grm. S; endlich verbrauchten 250 Ccm. 53 Ccm. einer Chamäleonlösung mit 14,1823 Grm. $K_4Mn_4O_{16}$ in 1 Liter. Titrirt bis zu Schwefelsäure ergiebt sich nach Früherem 1,22 Grm. $H_2S_5O_6$, entsprechend 0,756 Grm Schwefel. Man sieht, dass diese durch Chamäleon gefundene Schwefelmenge um 0,141 Grm. niedriger ausfällt, als die directe Schwefelbestimmung ergab. Die Ursache hiervon liegt nach eingehender Untersuchung darin, dass bei der Oxydation mittelst Chamäleon bei Gegenwart von viel

Schwefelsäure die tetra- und trithionsauren Salze etwas Schwefel ausscheiden. Man kann die Menge dieses Schwefels wägen und findet, dass die Differenz in den zwei Bestimmungen davon herrührt. Ist nun der Gesammtschwefel des Filtrates als Pentathionsäure vorhanden, so muss man diese Schwefelmenge nach der Gleichung: $H_2S_5O_6 + 5H_2S = 10S + 6H_2O$ verdoppeln, weil ja, wie wir früher gesehen haben, H_2S auf die Pentathionsäure in einem anderen Verhältnisse einwirkt, als auf die schweflige Säure, und für jedes Atom S der Pentathionsäure ein Atom S aus H_2S abgeschieden worden wäre, wenn der Schwefelwasserstoff die Pentathionsäure gänzlich zerlegt hätte. Nehmen wir die Gesammtmenge des Schwefels im Filtrate nach Abzug des Schwefels der Schwefelsäure als in Form von Pentathionsäure vorhanden an, so giebt dies $(0{,}897—0{,}040).2 = 1{,}714$ Grm. S. Diese Schwefelmenge zur direct gefundenen Menge von 5,80 Grm. addirt, giebt 7,514 Grm. statt der berechneten Menge 7,77 Grm., was einem Fehler von 3,2% gleich kommt. Wenn man bedenkt, dass man hier mit Gasen arbeitet, so ist dieser Fehler erklärlich. Diese quantitativen Bestimmungen beweisen ferner klar, dass es eine Pentathionsäure giebt und dass sie bei diesen eben erwähnten Processen entsteht.

2. Versuch. 250 Ccm. SO_2-Lösung, enthaltend 5,8593 Grm. SO_2, mit H_2S gesättigt, wurden mit $CaCl_2$ gefällt. Das Gewicht des Schwefels betrug 7,683 Grm., was von der berechneten Menge 8,79 Grm. 87,4% ausmacht. Das klare Filtrat wurde verdünnt, mit einem grossen Ueberschusse von H_2SO_4 versetzt und mit Chamäleon zu Ende titrirt, wozu 140 Ccm. gebraucht wurden. (In 1 Liter der Chamäleonlösung waren 16,0945 Grm. $K_4Mn_4O_{16}$.) Das entspricht 0,57 Grm. S in Form von Pentathionsäure. Wird diese Menge, wie früher, verdoppelt, so ergeben sich 1,1400 Grm. S. Die Summe des gefundenen Schwefels ist daher $7{,}683 + 1{,}14 = 8{,}823$, was um 0,037 Grm. (oder 0,4%) S zu viel beträgt.

3. Versuch. Um die Verhältnisse zwischen SO_2 und H_2S festzustellen, bei welchen die grösste Ausbeute an Schwefel erhalten wird, verfuhren wir folgendermaassen: Es wurden

genau titrirte Lösungen von SO_2 und H_2S [1]) hergestellt und dieselben in verschiedenen Verhältnissen gemengt und hierauf der fein suspendirte Schwefel, der die Flüssigkeit opalisirend erscheinen liess, mit einer Salzlösung gefällt.

1) Verhältniss $SO_2 : 2\,H_2S$.

500 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser mit 0,8128 Grm. H_2S erfordern 14,76 Ccm. SO_2 (enthaltend 0,765 Grm. SO_2); die Lösungen wurden in gut schliessenden Flaschen 6 Stunden stehen gelassen. Nach dem Oeffnen rochen die Lösungen noch nach Schwefelwasserstoff. Der Schwefel wurde gefällt und wog 1,021 Grm., entsprechend 88,9 %.

2) Verhältniss $SO_2 : 3\,H_2S$.

Für dieses erhielt man nach dem Verfahren wie bei 1) abgeschiedenen Schwefel 1,0445 Grm., entsprechend 91 %.

Bei längerem Stehen mit mehr Schwefelwasserstoff erhielten wir bei mehreren Versuchen bis 94 % Schwefel.

Auch bei diesen abgeänderten Versuchen entsteht immer Pentathionsäure und zwar um so mehr, je rascher man arbeitet, wie folgende Versuche beweisen:

500 Ccm. H_2S wurden mit 15 Ccm. SO_2-Lösung, beide Flüssigkeiten hatten die unter 1) angegebene Concentration, vermischt, mit $BaCl_2$ gefällt und rasch abfiltrirt. Der erhaltene Schwefel wog 0,8665 Grm. Darin waren enthalten 0,0380 Grm. $BaSO_4$. Die Schwefelsäure rührt theilweise von der schwefligen Säure her, da 100 Ccm. derselben 0,02 Grm. SO_3 enthielten, theils bildet sich während der Einwirkung etwas H_2SO_4, wie wir wiederholt constatirten. Das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefel war ganz klar. Dasselbe wurde mit Chamäleon titrirt. Bis 14 Ccm. Chamäleon ging es ganz glatt, ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages; hierauf wurde Schwefelsäure im Ueberschusse zugesetzt und nach gelindem Erwärmen zu Ende titrirt, bis schwacher Chlorgeruch auftrat, und die Flüssigkeit rothbraun

[1]) Der Gehalt des H_2S-Wassers wurde mit arseniger Säure und Jodlösung, die Menge der SO_2 mit $^1/_{10}$ Jodlösung ermittelt.

blieb. Im Ganzen wurden 43 Ccm. Chamäleon (1000 Ccm. = 16,0945 Grm.) verbraucht. Man hatte daher folgende Schwefelmengen gefunden: direct erhalten nach Abzug von 0,0385 Grm. $BaSO_4$

0,765 Grm. S, entsprechend 65,6 % der theoretischen Menge,
0,350 „ „ als Schwefel der Pentathionsäure und des nicht zur Wirkung gekommenen Schwefelwasserstoffs,
0,009 „ „ als SO_3 in der Flüssigkeit vorhanden,

1,124 Grm. S zusammen.

Die theoretische Menge des Schwefels ist 1,1655 Grm. S, was einen Fehler von 3,6 % S, als zu wenig gefunden, ausmacht.

500 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser, enthaltend 1,1953 Grm. H_2S, wurden mit 15,91 Ccm. SO_2-Lösung (1,1249 Grm. SO_2) gemischt, 6 Stunden stehen gelassen und mit KCl-Lösung gefällt. Gefunden 1,5425 Grm. S, entsprechend 91,4 %. Die gesammte Flüssigkeit betrug 555,9 Ccm. Das Filtrat roch noch nach H_2S. Letzterer wurde in 50 Ccm. des Filtrats bestimmt und mit 10 Ccm. As_2O_3-Lösung und HCl auf 100 Ccm. gebracht. 50 Ccm. vom As_2S_3-Niederschlage abfiltrirt brauchten 4,25 Ccm. $^1/_{10}$-Jodlösung. Dies entspricht für die Gesammtmenge des Filtrats vom S 0,0425 H_2S. In 250 Ccm. des Filtrats wurde der Gesammtschwefel mit HCl und $KClO_3$ oxydirt und, für das gesammte Filtrat berechnet, 0,116 Grm. S gefunden. Davon kommt die in 0,0425 Grm. H_2S enthaltene Schwefelmenge von 0,04 Grm. in Abzug; so bleiben 0,076 Grm. S als in Form von Pentathionsäure vorhanden. Diese Schwefelmenge verdoppelt, giebt 0,152 Grm. S. Wir erhalten daher die Gesammtmenge des gefällten Schwefels und jenes der als Pentathionsäure vorhandenen, nebst dem als Schwefelwasserstoff nicht zur Wirkung gelangten, mit 1,5425 + 0,152 = 1,6945 Grm. gegen die theoretische Ausbeute von 1,687 Grm., was ein Zuviel von 0,4 % beträgt. In weiteren 5 Versuchen wurden ganz ähnliche Resultate erhalten.

Eine weitere Versuchsreihe bezog sich auf das Verhalten

der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Kalks bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2. Die qualitativen Vorgänge haben wir schon früher erwähnt. Es erübrigt uns, hier nur einige quantitative Versuche mitzutheilen.

1) 100 Ccm. SO_2-Lösung (5,18 Grm. SO_2) wurden mit H_2S gesättigt, hierauf mit 60 Ccm. einer 10proc. Lösung von K_2CO_3 versetzt; das Gewicht des Schwefels betrug 6,5455 Grm. Das Filtrat war gelb von etwas gebildetem Mehrfach-Schwefelkalium. Es wurde so lange CO_2 eingeleitet, bis kein H_2S mehr entwich. Hierauf wurde das Filtrat auf ein Liter verdünnt. Es enthielt 0,109 Grm. SO_3, entsprechend 0,0436 Grm. S. Der Gesammtschwefel wurde mit $KClO_3$ und HCl oxydirt und mit $BaCl_2$ bestimmt. Wir erhielten 0,526 Grm. S. Davon kommen 0,0436 Grm. S der Schwefelsäure in Abzug. Es verbleiben daher 0,4824 Grm. S, welche nach allen qualitativen Proben, die unter den verschiedensten Versuchsverhältnissen durchgeführt wurden, als unterschweflige Säure vorhanden sind. Für die unterschweflige Säure gilt bezüglich des Schwefels für die Ausbeuteberechnung dasselbe, wie für die Pentathionsäure, d. h. es muss dieses Schwefelquantum verdoppelt in Rechnung gebracht werden, denn es gilt folgende theoretische Gleichung: $H_2S_2O_3 + 2H_2S = 4S + 3H_2O$, so dass auf 2 S der unterschwefligen Säure, welche als Zersetzungsproduct der Pentathionsäure zurückbleibt, 4 Atome S entstanden wären, wenn alle SO_2 nach der Gleichung: $SO_2 + 2H_2S$ zersetzt worden wäre; denn jedem Atom S der Pentathionsäure entsprechend, ist ein Atom S als H_2S nicht zur Wirkung gekommen. Dies vorausgesetzt, sind mithin $2 \times 0{,}4824 = 0{,}9648$ Grm. S wegen der unterschwefligen Säure in Rechnung zu ziehen. Wir fanden daher in Summa 7,5103 Grm. Schwefel. Theoretisch sollten 7,77 Grm. S entstehen, was einen Fehler von 3,33 % bedingt.

100 Ccm. SO_2-Lösung (7,07 Grm. SO_2) wurden mit H_2S gesättigt und mit 10 Grm. gepulvertem Marmor versetzt. Der Schwefel schied sich leicht in mehr oder weniger zusammenhängender Masse aus. Ein Theil des Marmors löste sich unter Aufbrausen, ein anderer Theil blieb unverändert dem Schwefel beigemengt. Dies Gemenge von Schwefel

und kohlensaurem Kalk wurde abfiltrirt, getrocknet und gewogen; hierauf mit HCl zur Entfernung des $CaCO_3$ behandelt und der zurückgebliebene Schwefel abermals gewogen. Man erhielt auf diese Art 8,5445 Grm. S und 8,464 Grm. unveränderten $CaCO_3$. Es wurden somit 1,536 Grm. $CaCO_3$ gelöst. Im Filtrate wurde der Gesammtschwefel durch Oxydation mit $KClO_3$ und HCl bestimmt und auf diese Art 0,911 Grm. S gefunden. Verdoppelt man diese Schwefelmenge, so ergeben sich 1,822 Grm. S. Berechnet man aus der Menge des gelösten $CaCO_3$ und dieser Schwefelmenge das Atomverhältniss zwischen Calcium und Schwefel, so erhält man folgende Relation:

$$Ca : S = 1 : 1{,}9, \text{ beiläufig } 1 : 2,$$

was den Atomverhältnissen in CaS_2O_3 entspricht.

Durch diese Versuche erhielten wir daher:

$$8{,}5445 + 1{,}822 = 10{,}3665 \text{ Grm. S},$$
$$\text{dazu: } 0{,}0391 \text{ Grm. S},$$

welcher in Form von $CaSO_3$ vorhanden war, das ist im Ganzen 10,4056 Grm. gegen die theoretisch mögliche Menge von 10,605 Grm., was einen Verlust von 1,8 % ausmacht.

Bei einem dritten Versuche wurde genau so wie beim zweiten vorgegangen.

Wir erhielten 8,79 Grm. S direct, dabei wurden 1,31 Grm. $CaCO_3$ gelöst und im Filtrate durch Oxydation des Schwefels mit $KClO_3$ und HCl einerseits, durch Titriren mit Chamäleon andererseits 0,8086 Grm. resp. 0,7958 Grm. S gefunden. In dem vorhandenen $CaSO_4$ waren 0,03 Grm. S. Auch in diesem Falle berechnet sich das Atomverhältniss Ca und S im Filtrate nahezu wie 1 : 2. Nach diesem Versuche bekamen wir daher 8,79 Grm. S direct, ferner 1,5916 Grm. S auf Grundlage der Schwefelbestimmung im Filtrate und 0,03 Grm. S im $CaSO_4$ des Filtrats. Das giebt in Summa 10,4116 Grm. gegen 10,605 nach der Theorie, was einem Verlust von 1,8 % gleichkommt.

Wir haben hiermit durch qualitative und quantitative Versuche bewiesen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 und H_2S immer ein Theil des Schwe-

fels in Form von Polythionsäuren, hauptsächlich als Pentathionsäure oder bei Gegenwart von Carbonaten der Alkalien und der Erdalkalimetalle als unterschweflige Säure im Filtrate gelöst bleibt, wenn man auch Salzlösungen zum Ausfällen des Schwefels benutzt, dass also alle gegentheiligen Aussprüche unbegründet sind.

Aus unseren Versuchen geht ferner klar hervor, dass das Entstehen der Pentathionsäure kein Hinderniss für die Abscheidung des Schwefels bildet, und dass bei ihrer Gegenwart 86—94 % S bequem ausgefällt werden können.

Wir kommen nun zur Beantwortung der letzten Frage: Warum scheiden die neutralen Salzlösungen den fein vertheilten Schwefel flockig und rasch aus?

Dass hierbei keine eigentlich chemische Action stattfindet, das haben wir im Früheren klar bewiesen. Wir beobachteten vor Allem folgende wichtige Thatsache:

Zum vollständigen Ausfällen des Schwefels braucht man von den verschiedenen Salzlösungen sehr verschiedene Mengen, welche Mengenverschiedenheit aber in keinem Verhältnisse zu den Moleculargewichten der verwendeten Salze steht. Wir fanden durch viele vergleichende Versuche, dass innerhalb gewisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels nothwendig ist, welche bei gleichem procentischen Gehalte an Salz die grössere Dichte hat, wie folgende Versuche beweisen, die wir tabellarisch zusammenstellen.

Wir bereiteten uns Lösungen verschiedener Salze, welche in 100 Grm. genau 10 Grm. des betreffenden wasserfreien Salzes enthielten. Die Dichten derselben waren bei 15°:

	Nach Kraut-Gmelin.[1])	Mit Pyknometer selbst bestimmt.
NH_4Cl	1,03081	1,030
NaCl	1,07335	1,075

[1]) Kraut-Gmelin, I. Bd., 1. Abth., S. 429.

	Nach Kraut-Gmelin.	Mit Pyknometer selbst bestimmt.
KCl	1,06585	1,070
$MgCl_2$	1,08592	1,091
$CaCl_2$	1,08695	1,095
$BaCl_2$	1,09508	1,095
$(NH_4)_2SO_4$	1,0575	1,0557
K_2SO_4	1,0869	1,0900
$MgSO_4$	1,1052	1,1050
$(NH_4)_2CO_3$	—	1,0920
K_2CO_3	—	1,0957
Na_2CO_3	—	1,1057

Es wurden zu diesen Versuchen 1500 Ccm. SO_2-Lösung (mit 29,631 Grm. SO_2) mit H_2S gesättigt und je 100 Ccm. der gelben Flüssigkeit mit den obigen Salzlösungen gefällt. Diese Lösungen wurden aus einer in Zehntel von Cubikcentimetern getheilten Bürette nur so lange zugetröpfelt, bis der Schwefel in deutlichen Flocken abgeschieden war. Die Resultate, welche wir hierbei erhielten, zeigt folgende Tabelle, wobei die theoretisch berechnete Schwefelmenge für 100 Ccm. 2,9600 Grm. beträgt.

10 procentige Salzlösungen.	Dichte der Salzlösungen.	Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter.	Gefällter Schwefel in Grammen.	Schwefel in Procenten der theoret. Menge.
NH_4Cl	1,0300	27,5	2,5650	86,6
KCl	1,0700	9,5	2,6355	89,0
$NaCl$	1,0750	8,2	2,6089	88,1
$MgCl_2$	1,0912	2,0	2,6578	89,7
$CaCl_2$	1,0951	1,5	2,6743	90,4
$BaCl_2$	1,0956	1,5	2,5657	86,6
$(NH_4)_2SO_4$	1,0557	59,5	2,7205	91,8
K_2SO_4	1,0900	9,5	2,6610	89,8
$MgSO_4$	1,1050	1,5	2,6285	88,7
$(NH_4)_2CO_3$	1,0920	10,0	2,7933	94,3
K_2CO_3	1,0957	21,5	2,8380	95,8
Na_2CO_3	1,1057	17,0	2,7698	93,5

Diese Tabelle beweist auffallend, dass die Einwirkung der Salzlösungen nicht nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgt. Die Ursache des Ausgefälltwerdens des Schwefels durch Salzlösungen kann daher nur in einem physikalischen Vorgange liegen. Wir dachten zuerst, der Grund hierfür wäre in einer Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeiten zu suchen, derart, dass durch Zusatz der Salzlösungen die Dichteverhältnisse so abgeändert würden, dass der Schwefel herausfallen müsse. Allein die vielen Dichtigkeitsbestimmungen, die wir durchführten, liessen kein Gesetz erkennen. Während z. B. die SO_2-Lösung eine Dichte von 1,011 zeigte, hatte die mit H_2S übersättigte Lösung eine etwas höhere Dichte, durchschnittlich 1,012. Nachdem die betreffenden Salzlösungen zugesetzt und der Schwefel abfiltrirt war, zeigten die Filtrate verschiedene Dichten und zwar zwischen 1,002—1,02, je nachdem ein oder das andere Salz zur Ausfällung angewendet war. Hierin liess sich sonach keine Gesetzmässigkeit erkennen. Wir fanden endlich die Ursache der raschen Abscheidnng des Schwefels mittelst Salzlösungen mit Hülfe des Mikroskops. Beobachtet man unter dem Mikroskop einen Tropfen der schwefelhaltigen Flüssigkeit bei einer 300fachen Vergrösserung, so bemerkt man in der Flüssigkeit ganz kleine, rundliche Körperchen, die sich nach dem Eintrocknen als ein Heer von durchsichtigen Bläschen erweisen. In dem Maasse, als man zu der Flüssigkeit eine Salzlösung bringt, verschwinden diese Bläschen, und es bildet die Substanz des Schwefels eine dichte, flockige Masse, die nach dem Eintrocknen auf dem Deckgläschen ein körnige unregelmässige Form besitzt und undurchsichtig ist. Sobald alle Bläschen auf diese Art zerstört sind, so ist auch die ganze Masse des Schwefels in der gesammten Flüssigkeit flockig ausgeschieden, was mit freiem Auge leicht sichtbar ist. Das Mikroskop kann daher in diesem Falle in ausgezeichneter Weise zur scharfen Erkennung des Endpunktes für das Zugeben der Salzlösungen benutzt werden. Aus diesen beobachteten Thatsachen ziehen wir folgende Schlüsse: Die bei der Einwirkung des H_2S auf SO_2 abgeschiedene Substanz des Schwefels

nimmt im Momente des Entstehens eine kugelige Form an und bildet Bläschen, welche in ihrem Innern dieselbe Flüssigkeit enthalten, in welcher sie sich selbst befinden. Diese Kugelgestalt ist gleichsam die natürliche Gleichgewichtslage der abgeschiedenen Schwefelsubstanz, wie schon Berthelot, Brame[1]) und W. Müller[2]) fanden.

Sobald nun bei der Ausscheidung des Schwefels eine Salzlösung vorhanden ist, oder man eine Salzslösung zum abgeschiedenen Schwefel bringt, so wird diese Gleichgewichtslage in Folge des Eintretens der Salzlösung in das Innere des Bläschens gestört, und die kleinsten Theilchen der Schwefelsubstanz, die ursprünglich in einer kugelförmigen Gleichgewichtslage waren, gruppiren sich zu einem körnigen, flockigen Haufwerk. Würden diese Bläschen eine zusammenhängende feste Schwefelmembran sein, so hätten wir die Erscheinung der Diffusion, so aber haben sich die einzelnen kleinsten Theilchen — sagen wir, die Atome — zu einer Kugeloberfläche gruppirt und bilden scheinbar eine Membran, die in ihre kleinsten Theilchen zerfällt, sobald die Salzlösung zwischen ihr hindurchdringt und so die gegenseitige Anziehungssphäre verändert. In dem Momente ist die Kugelgestalt zerstört und die Atome treten näher zusammen, bilden dichtere Atomcomplexe, d. h. der Schwefel scheidet sich flockig aus. Dieses Verhalten lässt sich unter dem Mikroskop genau beobachten.

Nach dem Gesagten müssen daher jene Salze einer Reihe, z. B. der Chloride, die leichter, also mit grösserer Molecularbewegung diffundiren, daher eine grössere Dichte haben, den Schwefel rascher abscheiden, als die Salzlösungen derselben Reihe, die eine geringere Dichte besitzen. Dem ist auch wirklich so, und diese Thatsache steht ganz im Einklange mit den gewöhnlichen Diffusionserscheinungen.

Wir fanden, dass noch viele andere Salze, als die, welche wir schon angaben, in der besprochenen Art den Schwefel

---

[1]) Kraut-Gmelin, I. Bd., 2. Abth., S. 158.

[2]) Wagner's Jahresber. 1867, S. 160.

in seinem molecularen Zustande verändern, z. B. Lösungen von trithionsaurem Kali, tetrathionsaurem Baryt, unterschwefligsaure Salze, kohlensauren Kalk enthaltender Quarzsand; ferner scheiden alle Mineralsäuren den Schwefel in flockiger, körniger Masse ab.[1]) Ganz anders verhalten sich die sogenannten organischen Körper, gleichgiltig ob sie Krystalloidsubstanzen sind oder nicht. So scheiden z. B. die organischen Säuren, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure etc. den Schwefel nicht ab, während die Salze dieser Säuren, welche eine anorganische Base enthalten, den Schwefel ausfällen. Zucker und Glycerin fällen den Schwefel nicht.

Wir behalten uns vor, diese eigenthümliche und interessante Thatsache weiter zu verfolgen. Wir glauben hierdurch neue Aufschlüsse über die Diffusionserscheinungen von Flüssigkeiten zu erhalten.

Zum Schlusse theilen wir mit, dass Hr. Generaldirector Dr. Max von Schaffner in Folge einer Mittheilung unsererseits uns brieflich antwortete, dass er ganz unserer Ansicht sei, dass die Abscheidung des Schwefels durch Salzlösungen auf einem physikalischen Vorgange beruhe, und ferner, dass äquivalente Mengen der Salzlösungen nicht noth-

---

[1]) Für die Praxis interessant ist folgende Thatsache: Giebt man zu der Flüssigkeit, welche den äusserst feinen Schwefel enthält, ein hartes Brunnenwasser, so fällt der Schwefel prachtvoll aus. Wir benutzten ein Wasser von folgendem Salzgehalte in 1 Liter: $CaSO_4$ = 1,3932, $CaCO_3$ = 0,1326, $MgCO_3$ = 0,1369, $NaCl$ = 0,0065, SiO_2 = 0,0021. Dasselbe scheidet den Schwefel leicht und vollkommen aus. Hätte daher Gossage bei seiner ursprünglichen Methode ein hartes Wasser, z. B. von 70° (deutsche Grade) wie obiges, dem Gasstrome von H_2S und SO_2 entgegenfliessen lassen, oder hätte er in seinen Thürmen kohlensauren Kalk haltige Steine aufgeschichtet, so hätte er reussirt. Man sieht hieraus, wie oft von scheinbaren Zufälligkeiten in der Praxis der Erfolg irgend einer Methode abhängt. Andererseits zeigt das Beispiel aber auch, dass durch eine wissenschaftliche Untersuchung diese Zufälligkeiten vollkommen erklärlich sind. Die Fällungsflüssigkeit spielt daher in der Praxis keine grosse Rolle. Je mehr mit mineralogischen Salzlösungen dieselbe verunreinigt wird, desto besser fällend wirkt sie.

wendig seien. Der Brief sagt: „wir haben dies in unserer Beschreibung angegeben, weil man bei einer technischen Ausführung immer die Frage stellt, wie viel ist von diesem oder jenem Stoffe nöthig, und so schien uns dies der ungefähre Maasstab zu sein.

Laborat. d. k. k. Staatsgewerbeschule in Czernovitz.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

I. Ueber die Chloropurpureochromsalze.[1])

Aus Fremy's[2]) und Cleve's[3]) Untersuchungen weiss man, dass es Chromammoniakverbindungen giebt, welche als hexavalente Basen auftreten. Die Methoden aber, nach welchen diese Forscher jene Verbindungen darstellen, liefern nur eine äusserst spärliche Ausbeute, was mir Professor Cleve mündlich mitgetheilt hat, und was ausserdem zahlreiche und vielfach abgeänderte Versuche hier im Laboratorium hinreichend gelehrt haben. Dies in Verbindung mit dem Umstande, dass die drei Reihen von Chrombasen, welche Cleve darstellte, deren jedoch zwei nur je zwei Salze enthalten, keine Analogie mit den in mehreren Beziehungen so sorgfältig untersuchten Kobaltbasen zeigen, war sicher die Ursache, dass kein Chemiker, ausser den zwei genannten, das Studium

---

[1]) Ursprünglich gedruckt als Festschrift beim Vierhundertjahresfeste der Universität Kopenhagen, Juni 1879.

[2]) Compt. rend. **47**, 883 (1858).

[3]) Oefvers. af. K. Vetensk. Ak. Förh. 1861, S. 163. — K. Vetensk. Ak. Handl. **6**, No. 4, 1865.

dieser merkwürdigen Verbindungen wieder aufgenommen hat. Siewert[1]), welcher gleichzeitig mit Cleve das Salz Fremy's darzustellen versuchte, gelang es gar nicht, dasselbe zu erhalten. Da nun in neuester Zeit Vortmann[2]) Kobaltsalze dargestellt hat, welche, obwohl Vortmann diese Analogie nicht hervorhebt, sicherlich mit Cleve's Tetramminchromverbindungen analog sind, so schien es mir unzweifelhaft, dass es auch Chromverbindungen mit den besser bekannten Kobaltsalzen analog geben müsste. Meine Versuche haben diese Anschauung völlig bestätigt, und es ist eine Reihe dieser Chromverbindungen, die ich hier beschreiben werde. Sie schliesst sich in Zusammensetzung und Eigenschaften genau der Reihe der Kobaltsalze an, welche ich vor Kurzem[3]) als Chloropurpureokobaltsalze beschrieben habe, und wird daher passend Chloropurpureochromsalze genannt werden können. Es wird aber gleichzeitig im Nachfolgenden bewiesen werden, dass es Roseochromsalze giebt, und wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich gemacht werden, dass es Bromopurpureochromsalze u. s. w. und Luteochromsalze giebt, mit den entsprechenden Kobaltverbindungen analog. Gegenwärtige Arbeit ist daher nur als erste Abtheilung derjenigen Untersuchungen zu betrachten, welche den ganzen umfassenden Gegenstand behandeln sollen.

Da fast jede Darstellung der hexavalenten Kobaltbasen von Verbindungen des divalenten Kobalts ausgeht, so habe ich gedacht, dass man auch am besten die hexavalenten Chrombasen erhalten würde, wenn man eine Verbindung des divalenten Chroms zum Ausgangspunkte wählte, und der Versuch hat diese Auffassung ganz bestätigt. Vom Chromchlorür, $CrCl_2$, ausgehend kommt man ohne Schwierigkeit zu der Verbindung, welche den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildet; es ist dies das

---

[1]) Zeitschr. für die ges. Naturwiss. **18**, 244. 1861.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 154, 1451.
[3]) Dies. Journ. [2] **18**, 209.

Chloropurpureochromchlorid, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].Cl_4$.

Die vortheilhafteste Darstellungsweise dieses Salzes ist folgende. Violettes Chromchlorid wird mit kaltem salzsauren, dann mit siedendem Wasser gewaschen, bei 130° getrocknet und in einer Verbrennungsröhre durch Wasserstoff zu Chlorür reducirt. Am ergiebigsten arbeitet man mit möglichst lockerem Chromchlorid und nimmt bei jeder Operation höchstens 25 Grm. in Arbeit. Das Verbrennungsrohr wird durch Korkstöpsel verschlossen, durch welche Röhren mit Geissler'schen Hähnen gehen. Die Reduction geschieht bei schwacher Rothgluth in einem Strom von trocknem Wasserstoff, welcher von oxydirbaren Unreinigkeiten befreit wird durch das von Varensee und Hebré[1]) empfohlene Gemisch von 2 Thln. dichromsaurem Kali, 1 Thl. Vitriolöl und 20 Thln. Wasser, vom Sauerstoff durch eine Lösung von Pyrogallussäure und Natron und beim Hindurchstreichen durch eine glühende Röhre mit einer über einem Kern von gedrehtem Kupferdraht sehr dicht gerollten und der Röhre sich genau anschlicssenden Kupferdrahtnetzspirale. Obwohl der Wasserstoff, bevor er zur Kupferröhre gelangte, vollständig getrocknet wurde, so war er, nachdem er durch dieselbe gestrichen, wieder feucht, und es musste auch nach der Kupferröhre ein Trockenapparat eingeschaltet werden.[2]) Und obgleich das Chromchlorid bei 130° getrocknet wurde, so gab es im trocknen Wasserstoffstrome wieder Feuchtigkeit bei etwa 200° bis 300°. Wenn daher der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, so lässt man zuerst alle Flammen des Ofens schwach brennen, bis diese Feuchtigkeit völlig vertrieben ist; dann werden sie gelöscht ausser einigen wenigen bei dem Röhrenende, wo der Wasserstoff hereinströmt, und in dem Maasse, als jetzt die Reduction weiter vorschreitet, werden die Flammen gelöscht, wo die Reduction vollendet, und die

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 28, 532.

[2]) Hiernach befreit das Kupfer nicht den Wasserstoff von Sauerstoff, indem es sich mit letzterem verbindet, sondern es wirkt einfach wie Platinschwamm.

weiter vorn angezündet; sonst geht die Reduction leicht zu weit unter Bildung von metallischem Chrom. Der ausströmende Chlorwasserstoff[1]) passirt zuerst eine Woulff'sche Flasche mit Vitriolöl, dann wird er in Wasser geleitet. Wenn die Reduction vollendet, der Röhreninhalt weiss, und die Chlorwasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hat, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, verschliesst die Hähne und, indem man den einen Stöpsel herausnimmt, bringt man schnell das offene Ende der Röhre in eine Lösung von Salmiak in starkem Ammoniakwasser (auf 25 Grm. Chromchlorid etwa 90 Grm. Salmiak und 0,5 Liter Ammoniakwasser). Das andere Hahnrohr wird jetzt in Verbindung mit einem Bunsen'schen Sauger gesetzt, wodurch die ammoniakalische Flüssigkeit bis zum Anfüllen der Verbrennungsröhre aufgetrieben wird. In diesem Augenblick wird der Hahn geschlossen, und indem man abwechselnd die ammoniakalische Flüssigkeit auslaufen lässt und sie wieder hinauftreibt, löst sich unter sehr erheblicher Wärmeentwicklung das weisse Chlorür mit himmelblauer Farbe. Fast gleichzeitig scheidet die ammoniakalische Flüssigkeit, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, eine rosen- bis carmoisinrothe krystallinische Verbindung ab (Prismen), vielleicht von Roseochromchlorid. Die Oxydation wird vollendet, indem man mittelst des Bunsen'schen Saugers etwa eine Viertelstunde Luft durch die Flüssigkeit saugt, wodurch die letztere sich sehr schön blut- bis carmoisinroth färbt.[2]) Dann giesst

[1]) Selbst nach sehr sorgfältigem Waschen eines anscheinend tadellosen Chromchlorids führt der hier entströmende Chlorwasserstoff Aluminiumchlorid und Chloreisen mit sich. Dies, so wie der Umstand, dass auch bei 130° getrocknetes Chromchlorid noch Sauerstoff (Wasser oder Chromoxychlorid) enthält (vergl. oben), scheint mir das violette Chromchlorid zur Bestimmung des Atomgewichts des Chroms unbrauchbar zu machen, wozu jedoch bekanntlich Siewert (Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss. 17, 535) dieses Chlorid benutzt hat.

[2]) Bisweilen, wie es scheint, besonders bei reichlichem festen Salmiak, findet sich nach der Oxydation auf dem Boden der Flasche ein gelber krystallinischer Niederschlag in nicht geringer Menge, ohne Zweifel von Luteochromchlorid; wie aber dieses Salz daraus rein gewonnen werden kann, muss einer späteren Mittheilung vorbehalten werden.

man (bei oben genannten Mengen) rasch 2 Liter rohe starke Salzsäure in die Flüssigkeit (ohne letztere zu filtriren), erhitzt das Ganze bis zum Kochen und kocht einige Minuten unter stetem Umrühren. Schon während des Kochens scheidet sich reichlich Chloropurpureochromchlorid ab als fast carminrothes Krystallpulver. Beim Erkalten und Stehen wird noch mehr erhalten. Nach Decantiren der erkalteten Flüssigkeit[1]) findet sich der Boden der Schale mit dem rothen Krystallpulver und mit gelben Salmiakkrystallen bedeckt, in welch' letzteren das färbende Princip möglicher Weise ebenfalls Luteochromchlorid ist. Jedoch scheint letzteres hier nur spärlich vorzukommen; dagegen enthalten die Salmiakkrystalle etwas Purpureochlorid eingeschlossen, welches leicht gewonnen wird beim Behandeln derselben mit einem Gemisch von gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser, worin der Salmiak sich löst, das Purpureochromchlorid ungelöst bleibt.

Das rohe Purpureochlorid, welches gewöhnlich auch etwas grünes Chromoxychlorid enthält, wird auf dem Filtrum mit einem Gemisch von gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser gewaschen, dann durch Uebergiessen mit heissem,

---

[1]) Dieselbe ist gelbgrün und enthält sicherlich Luteochromchlorid. Beim Einlegen von festem Jodkalium darin setzt sich z. B. bald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab (Luteochromjodid?). Ebenso wird die stark salzsaure Flüssigkeit fast sofort und besonders beim Stehen durch Natriumquecksilberchlorid gefällt. Der Niederschlag ist gelb, glänzend krystallinisch (Octaëder, 4- und 6seitige Tafeln und kurze, gerade abgeschnittene, 6seitige Prismen) und wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Luteochromquecksilberchloridsalzen. Es wird zuerst mit einem Gemisch von gleichen Volumen starker reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und Wasser, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Hieraus werden sicherlich mit Leichtigkeit reine Luteochromsalze gewonnen werden können, wenn man bedenkt, 1) dass die Roseo- und Chloropurpureochromquecksilberchloride, wie die entsprechenden Kobaltverbindungen, durch Salzsäure zersetzt werden, der hier erwähnte gelbe Niederschlag, wie Luteokobaltquecksilberchlorid, aber nicht; und 2) dass zwar die Kobalt-, nicht aber die Chromammoniakchloride durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung müssen einer späteren Mittheilung vorbehalten werden.

durch wenig Schwefelsäure (welche die Auflösung erheblich befördert) angesäuertem Wasser gelöst, und die Lösung in sehr überschüssige, kalte, starke und reine Salzsäure filtrirt. Da das Chloropurpureochlorid in Salzsäure unlöslich ist, so scheidet es sich sofort ab, jedoch bleibt ein Theil gelöst, indem dasselbe durch die Einwirkung des heissen Wassers in Roseochromchlorid übergeht, welches nicht oder doch nicht vollständig gefällt wird. Der Niederschlag (Chloropurpureochlorid mit wenig Roseochlorid) wird mit etwas concentrirter Salzsäure gekocht, wodurch alles Roseochlorid in Purpureochlorid übergeht, mit einem Gemisch von gleichen Volumen reiner concentrirter Salzsäure und Wasser gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist von 90° Tr., und schliesslich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die abgegossene salzsaure Lösung von Roseochromchlorid wird ebenfalls gekocht, wobei dieses Salz grösstentheils in Chloropurpureochlorid übergeht, das sich als in Salzsäure unlöslich schnell abscheidet.

Durch dieses Verfahren erhält man bei sorgfältigem Arbeiten aus 25 Grm. gewaschenem und getrocknetem violetten Chromchlorid etwa 18 Grm. Chloropurpureochromchlorid, welches zu fast allen Zwecken hinlänglich rein ist. Es lässt sich jedoch durch Umkrystallisiren weiter reinigen, worüber unten mehr. Gleichzeitig gewinnt man etwa 9 Grm. lufttrocknes Luteochromquecksilberchlorid. Wendet man aber statt 90 Grm. Salmiak (vergl. oben) 150 Grm. an, so erhält man bei sonst gleichem Verfahren gewöhnlich zwar nur 15 Grm.[1]) Chloropurpureochromchlorid, daneben aber 14 bis 15 Grm. Luteochromquecksilberchlorid.

Das Chloropurpureochromchlorid lässt sich jedoch auch gewinnen, ohne dass es nöthig sei, vom Chromchlorür auszugehen. In diesem Falle aber tritt es eigentlich nur als Nebenproduct auf; das Hauptproduct ist Cleve's Tetramminchlorid, welches hier in erheblich grösseren Quantitäten erhalten wird, als es nach Fremy's und Cleve's Methoden

[1]) Bei einer besonders gelungenen Operation sogar 22 Grm.

möglich erscheint. Ich gehe hier von dem von Berzelius[1]) dargestellten carmoisinrothen Ammoniumchromchlorid aus, welches man jedoch zu diesem Zwecke nicht rein darzustellen braucht. Man kann die concentrirte Lösung von 100 Grm. dichromsauren Ammoniaks mit etwa 300 Ccm. roher Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und etwa 60 bis 70 Ccm. Weingeist von 90° Tr. in einer geräumigen Schale stehen lassen, bis nach einigen Minuten die heftige, von starker Wärmeentwicklung begleitete Reductionserscheinung vorüber, dann eine concentrirte Lösung von 200 Grm. Salmiak hinzufügen und jetzt unter stetem Umrühren bei gelinder Sandbadhitze die grüne Lösung zur Trockne verdampfen. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei genannter Temperatur, erhält man durch Uebergiessen mit roher Salzsäure und wiederholtes Abdampfen zur völligen Trockne einen carmoisinrothen Salzkuchen, welcher sich von der Schale leicht ablöst und an feuchter Luft leicht mit grüner Farbe zerfliesst[2]), während er, in grösseren Stücken zerschlagen, in einem ganz trocknen, wohl verschlossenen Glase längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann. Diese gröblich zerkleinerte, völlig trockne Masse wird in 1 Liter starkes Ammoniakwasser eingetragen. Beim Stehen und Schütteln in einer wohl verschlossenen Flasche löst sich dann der bei Weitem grösste Theil des Salzes unter Wärmeentwicklung, und die Auflösung geschieht so schnell, dass die carmoisinrothe Flüssigkeit schon nach einer Viertelstunde auch in dünnen Schichten undurchsichtig erscheint. Nach 24stündigem Stehen decantirt man von dem noch ungelösten, jetzt dunkelblauen Rückstande, löst letzteren in roher Salzsäure und übersättigt diese Lösung reichlich mit Ammoniak, wo sich nun Alles leicht auflöst. Zu den vereinigten ammoniakalischen Lösungen werden dann 4 Liter rohe Salzsäure gefügt, welche zuvor in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt wurden. Nach 24- bis 48stündigem Stehen hat sich dann eine rothe Krystall-

---

[1]) Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh. 1844, S. 206.

[2]) Geschieht dies, so ist die Masse wieder mit starker Salzsäure zu übergiessen und zur Trockne zu verdampfen.

schicht unter einer fast schwarzen Salmiakmasse abgeschieden. Die decantirte Flüssigkeit scheidet bei längerem Stehen noch mehr rothe Krystalle und schwarze Salzkuchen ab. Wendet man, statt mit Chlorwasserstoff gesättigter, 4 Liter gewöhnlicher roher Salzsäure (von 1,17 spec. Gew.) an, so scheidet das Gemisch nach halbstündigem Stehen zwar einen ziemlich reichlichen Niederschlag von rothem Chromammoniakchlorid ab, welcher, wenn die noch heisse Flüssigkeit decantirt wird, hier sofort fast salmiakfrei erhalten wird. Die decantirte Flüssigkeit setzt dann bei längerem Stehen rothe Krystalle und schwarze Salzkuchen, ganz wie oben, ab; aber meine Hoffnung, auf diese Weise sofort das Chloropurpureochromchlorid und das Tetramminchromchlorid getrennt oder doch annähernd getrennt zu erhalten, versagte: die sogleich abgeschiedenen Krystalle enthielten schon eine sehr erhebliche Menge Tetramminchlorid. Ich muss daher die Verwendung starker Säure empfehlen; die Ausbeute ist grösser, und das Product wird schneller gewonnen. Denn die bei Anwendung gewöhnlicher roher Säure abgegossene Flüssigkeit setzt wochenlang fortwährend schwarze Salmiakkrusten ab, welche mechanisch rothe Chromammoniakchloride einschliesst.

Die schwarze Salzmasse wird wiederholt mit einem Gemisch von gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser geschüttelt, wobei sich der Salmiak auflöst, während das rothe Salzpulver zurückbleibt. Jedesmal ist das letztere in der Flüssigkeit aufzuschütteln und von den schwarzen Salmiakkuchen abzugiessen. Schliesslich erhält man dann einen reichlichen rothen Absatz von den gemischten Chromammoniakchloriden, welche anscheinend in allen Verhältnissen zusammen krystallisiren. Wenigstens erscheint das Gemenge unter dem Mikroskop vollständig homogen, aus rhombischen Combinationen $\infty P . \overline{P}\infty$ bestehend, welche häufig im Gleichgewicht sind, und eben dieselben Formen zeigen die beiden Bestandtheile in reinem Zustande. Das rothe Krystallpulver wird auf dem Filtrum zuerst mit halb verdünnter[1]) roher,

[1]) Hierunter soll ein Gemenge von gleichen Volumen starker Säure und Wasser verstanden werden.

dann mit halb verdünnter reiner Salzsäure gewaschen, bis das Filtrat salmiakfrei ist; hierbei löst sich vom Salzgemenge höchst wenig. Dann wird dasselbe säurefrei mit Weingeist von 90° Tr. gewaschen, und das im Dunkeln an der Luft getrocknete Salz wird jetzt auf dem Filter bei Lampenlicht mit kaltem Wasser behandelt. Die ersten Filtrate, welche fast nur Tetramminchlorid enthalten, sind sehr dunkel carmoisinroth. Beim Behandeln mit kaltem Wasser ändert das Salzgemenge deutlich genug sein Aussehen und wird von carmoisinroth lilaroth, indem wahrscheinlich der eine Bestandtheil des isomorphen Gemenges aufgelöst wird. Schliesslich erscheint das Waschwasser verhältnissmässig schwach gefärbt und enthält wesentlich Chloropurpureochromchlorid.

Man vereinigt passend die Filtrate für sich, welche sofort beim Schütteln mit einer Lösung von Ammoniumsulfat (1 : 5) gefällt werden. Ich habe nämlich gefunden, dass Tetramminchloridlösungen gefällt werden unter Abscheidung eines glänzenden grosskrystallinischen Niederschlages[1]) von dem normalen Chlorosulfat; letzteres Salz wird mit reinem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, bei Lampenlicht schnell gewaschen, zwischen Papier gepresst und neben Vitriolöl getrocknet.

Dagegen werden die Filtrate für sich gesammelt, welche durch starke Fluorkieselsäure sofort gefällt werden. Hierbei werden nämlich die Chloropurpureochromsalze fast vollständig gefällt unter Abscheidung des charakteristischen Chloropurpureochromsiliciumfluorids, welches hier in reinen Rhomben auftritt (vergl. unten). Der prächtig glänzende, krystallinische Niederschlag wird mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen und dann mit sehr überschüssiger, halb verdünnter reiner Salzsäure angerührt, wobei das Chlorofluorsilicat in Chlorochlorid übergeht. Zur Reinigung wird letzteres zuerst mit halb verdünnter reiner Salzsäure gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist. Nach dem Trocknen

[1]) Rhombische Tafeln von sehr nahe 100° und 80°, bei Lichtabschluss aufzubewahren.

an der Luft ist es jedoch zweckmässig, um etwaige Spuren von Fluorkieselsäure zu entfernen, das Salz auf dem Filter in kaltem Wasser zu lösen und die Lösung in überschüssige, starke Salzsäure einzufiltriren; hierbei wird das Salz sofort und fast ganz vollständig abgeschieden, und ist jetzt, nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft, chemisch rein.

So erhält man aus 100 Grm. dichromsaurem Ammoniak etwa 45 Grm. gemischte Chromammoniakchloride und daraus 20 Grm. reines Chlorotetramminsulfat und 6 bis 7 Grm. reines Chloropurpureochlorid. Die Filtrate vom Chlorotetramminsulfat und vom Chloropurpureofluorsilicate enthalten folglich erhebliche Mengen von Chromammoniaksalzen, welche man gewinnt durch Versetzen jeder der Flüssigkeiten mit etwa 1 Vol. concentrirter Salzsäure, Sättigen in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoff und einige Wochen lang Stehenlassen. Hierbei scheidet sich fast Alles, was die Flüssigkeiten von Chromammoniakchloriden enthält, grosskrystallinisch ab, die Mutterlaugen lassen sich völlig abgiessen, die Krystalle werden mit halb verdünnter, roher Salzsäure gewaschen und bei der nächsten Trennung mitgenommen.

Eine andere, eben so gute und wohlfeilere Trennungsweise beruht darauf, dass Tetramminchlorid nicht durch eine Quecksilberchloridlösung (1 : 20) gefällt wird, Chloropurpureochromchlorid dagegen fast vollständig unter Bildung von $Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . (Hg_3\,Cl_8)_2$ (s. unten), und dass letzteres Doppelsalz durch halbverdünnte Salzsäure leicht unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid zersetzt wird. Uebrigens ist das Verfahren ganz dasselbe, wie bei Anwendung von Fluorkieselsäure. Die Ausbeute ist annähernd dieselbe, nämlich aus 100 Grm. dichromsaurem Ammoniak 16,5 Grm. reines Chlorotetramminsulfat und 9,5 Grm. Chloropurpureochlorid, wobei zu bemerken ist, dass kleinere Abweichungen in den relativen Mengen davon herrühren können, dass auf einem gewissen Punkte die Filtrate sowohl durch Ammoniumsulfat, als durch Fluorkieselsäure gefällt werden; dasselbe gilt in noch höherem Grade bei Anwendung von Quecksilberchlorid. Bezweckt man daher die Darstellung von Chloro-

tetramminsalzen, so wird man fortfahren, so lange wie thunlich mit Ammoniumsulfat zu fällen; wünscht man dagegen Chloropurpureosalze darzustellen, so wird man die Flusskieselsäure oder das Quecksilberchlorid so früh als möglich verwenden.

Bei solcher fractionirten Auflösung habe ich auch Chloropurpureochlorid, freilich nur als Spuren, in dem nach Cleve's Methode dargestellten und umkrystallisirten Tetramminchlorid nachweisen können. Die letzten Auszüge wurden sogleich durch Platinchlorid und beim Stehen durch Flusskieselsäure gefällt, und beide Niederschläge zeigten die für die entsprechenden Chloropurpureosalze eigenthümlichen Formen. Auf Cleve's Analysen hat diese geringe Beimischung keinen merklichen Einfluss haben können, um so weniger, als die Moleculargewichte der zwei Verbindungen fast identisch sind.

Mit Salzsäure gefällt, bildet das Chloropurpureochromchlorid ein rothes Krystallpulver, das an die analoge Kobaltverbindung sehr erinnert, jedoch reiner roth, weniger violett als diese ist. Unter dem Mikroskope erscheint es wie das Kobaltsalz in Octaëdern oder octaëderähnlichen Formen, indem die rhombische Combination $\overline{P}\infty . \infty P$ im Gleichgewicht ist; häufig zeigt sich jedoch auch ∞P stark hervortretend. Aber nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser (s. unten) und langsamem Erkalten, folglich in grösseren Krystallen, ist die Chromverbindung dem umkrystallisirten Kobaltsalz sehr unähnlich; letzteres erscheint dann fast schwarz, das Chromsalz aber prachtvoll carminroth, ziemlich nahe von der Nüance des Rouge I auf Chevreul's 1. Cercle[1]), aber reiner roth. Das specifische Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen, ist bei 15,5° = 1,687. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei, verliert keine Spur von Feuchtigkeit neben Vitriolöl oder bei 100° und geht, an der Luft bei Weitem nicht bis zum Glühen erhitzt, unter reichlicher Entwicklung von Salmiakdämpfen und unter einer Verbrennungserscheinung,

[1]) Mém. de l'Instit. de l'Acad. des sciences, T. 33. Tables chromatiques.

die ruhig durch die Masse sich verbreitet, in die theoretische Menge Chromoxyd über.

Die Analysen ergaben Folgendes:

1) 0,4124 Grm. lieferten, nach Kochen mit Natron, bis alles Ammoniak ausgetrieben, und Filtriren von abgeschiedenem Chromoxydhydrat, 0,7275 Grm. AgCl.

2) 0,2568 Grm. gaben beim Rösten 0,0802 Grm. Cr_2O_3.

3) 0,4111 Grm. lieferten 0,129 Grm. Cr_2O_3.

4) 0,532 Grm. gaben 0,1669 Grm. Cr_2O_3.

5) 0,4575 Grm. lieferten, wie die Chloropurpureokobaltsalze behandelt[1]), 114,8 Ccm. Stickstoff, bei 769,2 Mm. und 14,6° feucht gemessen.

6) 0,4005 Grm. gaben 99,6 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 763,6 Mm. und 16,1°.

Rechnung für $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].Cl_4$.		Gefunden.		
10 N	28,69	29,09	29,03	—
2 Cr	21,52	21,43	21,52	21,55
6 Cl	43,67	43,64	—	—

Die Analysen 1 und 2 sind mit einem direct aus Chromchlorür dargestellten Präparat ausgeführt; 3 und 6 mit einem, wo das Chlorochlorid zuerst zu Chloronitrat (s. unten) und dies wieder zu Chlorochlorid umgebildet wurde; 4 und 5 mit zwei verschiedenen Präparaten, aus Ammoniumchromchlorid dargestellt.

Das Chloropurpureochromchlorid ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung ist violettroth, jedoch viel weniger violett, als die des entsprechenden Kobaltsalzes, in dickeren Schichten carminroth. Bei 16° gebraucht 1 Thl. Salz etwa 154 Thle. Wasser zur Lösung.

25,02 Grm. der bei 18,2° gesättigten Lösung wurden beim Kochen mit Natron zersetzt. Das mit Salpetersäure fast völlig gesättigte Filtrat verbrauchte auf gewöhnliche Weise mit $^1/_{10}$ normalem Silbernitrat titrirt, 20,45 Ccm. desselben, also 1 Thl. Salz löst sich in 150,1 Thle. Wasser von 18,2°.

Ebenso verbrauchten:

25,14 Grm. bei 19,5° gesättigter Lösung: 20,9 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. Salz löst sich in 146,7 Thln. Wasser von 19,5°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 246. Eben so wenig wie bei den Kobaltsalzen, ist es möglich, den Stickstoff dieser Chromverbindungen beim Kochen mit Natron als Ammoniak zu bestimmen.

37,12 Grm. bei 15,9° gesättigter Lösung: 29,1 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. löst sich in 155,8 Thln. Wasser von 15,9°.

25,41 Grm. bei 14,6° gesättigter Lösung: 19,6 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. löst sich in 158,4 Thln. Wasser von 14,6°.

Zu den drei ersten Versuchen wurden Präparate aus Chromchlorür, zu dem letzten ein aus Ammoniumchromchlorid dargestelltes verwendet. Bei diesen Versuchen ist es wichtig, dass die Lösung vollständig neutral reagirt, da schon eine Spur freier Salzsäure die Löslichkeit erheblich vermindert. Das Salz ist nämlich in Salzsäure unlöslich, ja die kalt bereitete wässrige Lösung wird durch $^1/_2$ Vol. verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,07) sofort und fast vollständig, beim Stehen durch noch viel weniger gefällt. Dagegen ist das Salz in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erheblich löslicher, als in reinem, wahrscheinlich weil das schwefelsaure und besonders das saure schwefelsaure Chloropurpureochrom ziemlich leicht in Wasser löslich ist.

Die neutrale, kalt bereitete wässrige Lösung ist sehr wenig stabil. An dem Lichte zeigt sie sich schon nach 24 Stunden theilweise zersetzt unter Abscheidung von grauem Chromoxydhydrat oder vielleicht Chromoxydhydratammoniak[1]); im Dunkeln erhält sie sich viel länger ohne solche tiefer gehende Zersetzung, das Salz verändert sich aber allmählich zu Roseochromchlorid. Die schwach saure Lösung erhält sich viel besser, selbst am Lichte.

Die neutrale Lösung verträgt kurzes Kochen, jedoch wird dabei das Salz theilweise zu Roseochromchlorid. Selbst wenn man zum Umkrystallisiren das Salz auf dem Filter mit siedendem, durch Salzsäure angesäuertem Wasser übergiesst, geschieht die Umbildung zu Roseosalz in dem Maasse, dass das Filtrat bei freiwilligem Erkalten kaum die Hälfte des Salzes in unverändertem Zustande abscheidet.

Ueber die hier genannte Veränderung des Chloropurpureochromchlorids werde ich hier etwas Näheres berichten, erstens, weil sie beweist, dass es eine Reihe Roseochromsalze giebt, welche den Roseokobaltsalzen vollständig ent-

---

[1]) Vergl. Cleve, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **6**, No. 4, 8, 28.

sprechen; dann um die analytischen Verhältnisse der Purpureo- und Roseochromsalze zu erläutern und zu zeigen, wie sie sich neben einander erkennen lassen; schliesslich weil ein vollständig paralleler Uebergang sich beim Chloropurpureokobaltchlorid einstellt, wenn man das Salz mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser einige Zeit auf einem siedenden Wasserbade erhitzt; filtrirt man jetzt, nach Erkalten und 24stündigem Stehen, vom auskrystallisirten Chloropurpureokobaltchlorid, so enthält das Filtrat Roseochlorid in erheblicher Menge. Dieses merkwürdige Verhalten, welches bei anderen Purpureokobaltsalzen noch weit hervortretender ist, soll bei einer anderen Gelegenheit ausführlich erörtert werden. Hier werde ich nur zeigen, wie die Chrom- und die Kobaltverbindung in dieser Beziehung eine Analogie zeigen, die bis zu den geringfügigsten Details zutreffend ist.

Die beim Umkrystallisiren des Chloropurpureochromchlorids gewonnene Mutterlauge ist nicht, wie die Lösung des Salzes, carminroth, sondern gelbroth; jedoch ist sie röther als eine reine Roseochromchloridlösung, weil sie noch ziemlich viel Purpureosalz enthält. Dass dies der Fall ist, geht aus folgenden Verhältnissen hervor:

1) Beim Zusatz von 1 Vol. concentrirter Salzsäure unter Abkühlung wird sofort, durch 2 Vol. verdünnter Salzsäure nach kurzem Stehen einiges Chloropurpureochromchlorid abgeschieden. Nach 24 bis 48 Stunden ist fast alles Chrom in dieser Form ausgefällt; so auch nach kurzem Kochen. Auf diese Weise lässt sich die beim Umkrystallisiren des Purpureosalzes in der Mutterlauge bleibende Hälfte des Salzes fast ohne Verlust leicht wieder gewinnen. Die wie oben dargestellte Kobaltlösung verhält sich ganz ähnlich.

2) Beim Zusatz von Platinchlorid giebt die Mutterlauge des Chromsalzes einen bräunlichen Niederschlag von oftmals verästelten, spitzen Nadeln, welcher unter dem Mikroskop demjenigen Platindoppelsalz ganz unähnlich ist, welcher aus der kalt bereiteten Lösung des Chloropurpureochlorids erhalten wird, und dessen leicht erkennbare Aggregate unten beschrieben werden. Dennoch ist jenes Platindoppelsalz reines Chloropurpureochromplatinchlorid. An der Luft ge-

trocknet, verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°, und die Analyse ergab Folgendes:

0,2750 Grm. lieferten 0,1292 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,2987 Grm. gaben 0,1395 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Salpeter und Natriumcarbonat, Auskochen mit Wasser und Glühen des Rückstandes 0,1005 Grm. Platin hinterliessen.

$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . (PtCl_6)_2$.	Rechnung für	Gefunden.	
Cr_2O_3 + 2 Pt	47,00	46,98	46,70
2 Cr	8,99	—	8,96
2 Pt	33,90	—	33,70

Ausserdem liefert das Platindoppelsalz bei wiederholtem Behandeln mit kalter halb verdünnter Salzsäure Chloropurpureochromchlorid, während Wasserstoffplatinchlorid in Lösung geht. — Die Kobaltlösung giebt mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz, das dem anomal ausgebildeten Chromplatinsalz sehr ähnlich ist, aber von der gewöhnlichen Form des Chloropurpureokobaltplatinchlorids völlig abweicht. Auch dieses Salz hat die richtige Zusammensetzung, und ich habe mich hier vergewissert, dass man nur ein wenig Roseokobaltchlorid zu einer kalt bereiteten reinen Chloropurpureokobaltchloridlösung zu fügen braucht, um das Platindoppelsalz in jener anomalen Form auftreten zu sehen.

3) Beim Zusatz von Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben die gekocht gewesenen Chrom- und Kobaltlösungen, beide erst bei längerem Stehen und häufigem Schütteln und auch dann nur spärlich, die betreffenden Chlorofluorsilicate, und während letztere aus den kalt bereiteten Lösungen in sehr charakteristischen und messbaren Formen[1]) auftreten, so sind hier in beiden Fällen die Formen modificirt, so dass sie durchschnittenen Linsen ähnlich sehen und somit nicht messbar sind. Für das Kobaltsalz habe ich mich überzeugt, dass ein geringer Zusatz von Roseochlorid die Krystallbildung verhindert und verzögert, und die Krystallform auf genannte Weise modificirt.

---

[1]) Siehe dies. Journ. [2] **18**, 230, und unten.

Die unter 2) und 3) aufgeführten Verhältnisse deuten indirect die Gegenwart von Roseochlorid in den zwei Lösungen an. Direct wird dieselbe durch die folgenden Verhältnisse bewiesen.

1) Die Filtrate von oben genannten, anomal ausgebildeten Purpureoplatindoppelsalzen können bei einigem Stehen noch etwas von diesen Salzen absetzen; die Filtrate hiervon aber enthalten Roseochrom- und Roseokobaltplatinchlorid und zeigen in folgenden Beziehungen genau dasselbe Verhalten. Wird die Flüssigkeit vorsichtig mit Weingeist versetzt, so entsteht auf der Grenze der wässrigen und weingeistigen Schicht ein seidenglänzender, fast schneeweisser Niederschlag von kleinen, äusserst dünnen 8seitigen Tafeln; wird der Weingeist ohne weitere Vorsicht hinzugefügt, so bildet sich fast sogleich ein chamois gefärbter Niederschlag, welcher sich erst allmählich absetzt und dann unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint; jedoch sind selbst bei starker Vergrösserung (1 : 400) die Krystalle sehr klein und undeutlich ausgebildet. Schon bei 24stündigem Stehen unter der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag theilweise in verhältnissmässig grosse, orangegelbe, gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen, und diese Veränderung geschieht auch bald, wenn man versucht, sogleich den chamois Niederschlag mit Weingeist zu waschen. Ich habe mich überzeugt, dass reines Roseokobaltchlorid nach Zusatz von Platinchlorid (welches ohne fällende Wirkung ist) genau dasselbe Verhalten zeigt. Führt man wegen der Controle diesen Versuch aus, so ist es nothwendig, nach Zusatz von Platinchlorid die Flüssigkeit zu schütteln, stehen zu lassen und zu filtriren, um die Spur von Purpureochlorid abzutrennen, welche fast alles Roseochlorid enthält, und welche hier die Reaction stören könnte. Unter Anderem ist der bei vorsichtigem Zusatze von Weingeist entstehende Niederschlag, wenn diese Spur von Purpureoplatinchlorid nicht entfernt wird, zwar fast weiss, zeigt aber nicht den schimmernden Atlasglanz, wie in ganz reinen Lösungen.

2) Das gewöhnliche normale Roseokobaltsulfat von

Gibbs und Genth[1]) liefert mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag von $[10\,NH_3, CO_2]\,\overset{(SO_4)}{Pt\,Cl_6}$, dessen Analyse ich bei einer anderen Gelegenheit mittheilen will.[2]) Da dieses Salz nur in 6seitigen Tafeln auftritt und sehr schwer löslich ist, so versuchte ich, ob es nicht in dem oben genannten Filtrat von dem anomal ausgebildeten Chloropurpureokobaltplatinchlorid gebildet werden könnte. In der That erhält man hier beim Zusatz von Magnesiumsulfat fast augenblicklich einen glänzenden, orangerothen Niederschlag, welchen ich sogleich als obiges Sulfatplatinchlorid erkannte, was die Analyse auch bestätigte. Genau auf dieselbe Weise erhielt ich aus dem Filtrat von dem anomalen Chloropurpureochromplatinchlorid mit schwefelsaurer Magnesia einen ganz ähnlichen glänzenden Niederschlag, vom Kobaltsalze kaum zu unterscheiden. Unter dem Mikroskop zeigt sich jedoch ein Unterschied. Während die sechsseitigen Tafeln des Kobaltsalzes gleichmässig ausgebildet sind, und daher regulär oder hexagonal zu sein scheinen, bildet das Chromsalz rhombische Tafeln, deren spitze Ecken abgestumpft sind, und dadurch bemerkte ich, dass diese Abstumpfungen schief aufgesetzt waren. Bei genauerer Untersuchung des Kobaltsalzes und Messung desselben unter dem Mikroskop zeigte es sich jetzt auch, dass die Tafeln dieses Salzes unregelmässig und isomorph mit der Chromverbindung sind. Bezeichnet a, b, c, d, e fünf auf einander folgende Spitzen der Sechsecke, so ist

	beim Kobaltsalze:	beim Chromsalze:
Winkel	abc = 115° bis 116°	116°
„	bcd = 119°	Sehr annähernd 120°
„	cde = 123° bis 124°	123°

Es hat sich ferner gezeigt, dass beide Salze doppelt-

---

[1]) Sill. Am. J. [2] **23**, 248.

[2]) Das Salz hat dieselbe Zusammensetzung, wie die von Gibbs (Proceed. Amer. Acad. **11**, 18) aus dem löslichen und dem gelben Roseosulfat erhaltenen Salze. Ob es mit einem derselben identisch ist, kann ich nicht sagen, da mir bis jetzt die genannten Modificationen des Roseosulfats nicht zu Gebote standen.

brechend sind. Beide sind in Wasser sehr schwer löslich und leicht zu waschen. Ich führe hier die Analyse des Chromsalzes an, welches in lufttrocknem Zustande nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100° verliert.

0,3086 Grm. lieferten beim Glühen an der Luft, zuletzt vor dem Gebläse, 0,1224 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0687 Grm. Pt hinterliessen.

0,5098 Grm. wurden mit Soda und Salpeter geschmolzen; die Masse mit Wasser ausgezogen, der Auszug in zwei gleiche Hälften getheilt; die eine diente nach Uebersättigung mit Salzsäure und wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure zur Schwefelsäurebestimmung, die andere nach Uebersättigung mit Salpetersäure zur Chlorbestimmung. So erhielt ich: 0,1148 Grm. Pt, 0,1331 Grm. $BaSO_4$, 0,2511 Grm. AgCl.

	Rechnung für $[10\,NH_3, Cr_2]\begin{matrix}(SO_4)_2\\ Pt\,Cl_6\end{matrix}$.	Gefunden.	
Cr_2O_3 + Pt	39,98	39,66	—
Pt	22,55	22,27	22,50
2 Cr	11,96	11,93	—
6 Cl	24,26	24,37	—
2 SO_3	18,22	18,00	—

3) Die Mutterlauge von der Krystallisation des Chloropurpureochromchlorids giebt mit Ferridcyankalium beim Schütteln sofort einen bräunlich gelben, glänzenden, krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus gelben, sechsseitigen, augitähnlichen Prismen bestehend erscheint, deren Enden jedoch nur ausnahmsweise durch zwei Pyramidenflächen deutlich begrenzt sind, während sie gewöhnlich, wegen einer ganz ähnlichen Zwillingsbildung wie beim Augit, weniger deutlich sind. Genau so hat Hr. Cand. O. Christensen, welcher in meinem Laboratorium gegenwärtig die Roseochromsalze untersucht, das Ferridcyanroseochrom krystallisirt gefunden. Oben erwähnte Kobaltlösung verhält sich ganz analog, mit Ferridcyankalium liefert sie sofort Ferridcyanroseokobalt. Wenn daher Gibbs und Genth letzteres Salz aus Chloropurpureokobaltchlorid erhalten haben und hierin einen sehr eigenthümlichen Ueber-

gang von der Purpureo- in die Roseoreihe sehen[1]), so zeigen obige Verhältnisse, dass dieser Uebergang ein sehr gewöhnlicher ist; jedoch scheint er leichter in der Chrom- als in der Kobaltreihe stattzufinden.

Es folgt hieraus, dass man zur Darstellung von Chloropurpureochromsalzen, so weit thunlich, kalt und frisch bereitete Lösungen des Chlorids verwenden muss.

In Ammoniakwasser löst sich das Chlorid ohne tiefer gehende Zersetzung. Zwar ist die Lösung etwas mehr violett als die wässrige, aber selbst nach kurzem Kochen liefert sie beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure unverändertes Purpureochlorid. Bei längerem Kochen der ammoniakalischen Flüssigkeit beginnt sie zwar Chromoxydhydrat abzuscheiden, man muss aber lange kochen, bevor die Zersetzung vollständig wird. Bei Gegenwart von sehr viel Salmiak scheint sogar die Verbindung auch bei langem Kochen mit starkem Ammoniak gar nicht zersetzt zu werden. Selbst mit Natron wird die wässrige Lösung zwar mehr violettroth und zersetzt sich schneller als beim Kochen mit Ammoniak, man kann jedoch die Lösung 20 bis 30 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erhalten, bevor die über dem abgeschiedenen Chromoxydhydrat stehende Flüssigkeit die rothe Farbe vollständig verliert.

Beim schwachen Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natron wird das Chloropurpureochromchlorid völlig zersetzt, der Stickstoff entweicht als solcher, das Chrom geht in Chromsäure über.

Gegen verschiedene Reagentien verhält sich die kalt und frisch bereitete Lösung des Chloropurpureochromchlorids folgendermaassen. Mehrere der erzeugten Niederschläge werden unten genauer beschrieben.

Selbst verdünnte Salzsäure scheidet sofort unverändertes Chlorochlorid ab. Auch in sehr verdünnten Lösungen lässt sich, wenigstens mittelst concentrirter Salzsäure und beim Stehen, fast alles Chrom als dieses Salz abscheiden.

Starke Bromwasserstoffsäure scheidet einen rothen

---

[1]) Sill. Am. Journ. [2] **23**, 326.

krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochrombromid (s. unten), etwas violetter als das Chlorochlorid, ab.

Wird die Lösung mit festem Jodkalium geschüttelt, so scheidet sich sofort fast alles Chrom als Chlorojodid ab. Der Niederschlag ist dem des Chlorobromids ähnlich, aber etwas mehr violett. Auch eine starke Jodkaliumlösung, in grossem Ueberschusse angewandt, bringt beim Stehen Niederschlag hervor.

Cyankalium verändert die kalt gesättigte Lösung anscheinend nicht; bei einigem Kochen wird sie gelb, aller Wahrscheinlichkeit nach durch Bildung von Chromidcyankalium.

Verdünnte Salpetersäure, welche jedoch in grösserem Ueberschuss als Salzsäure verwendet werden muss, fällt bald, concentrirte noch schneller. Der Niederschlag ist dem Chlorochlorid ähnlich, jedoch mehr carminroth, und besteht aus krystallinischem Chloronitrat (s. u.).

Fluorsiliciumwasserstoffsäure in Ueberschuss fällt sofort, besonders beim Schütteln, einen glänzend krystallinischen rothen Niederschlag von Chlorofluorsilicat (s. u.).

Wasserstoffplatinchlorid giebt in gewöhnlichen Lösungen sofort, und selbst in stark verdünnten jedenfalls beim Stehen einen glänzend krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochromplatinchlorid (s. u.).

Natriumplatinbromid liefert sogleich einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop dem Chloriddoppelsalze (vergl. dieses) ganz ähnlich, nur etwas dunkler erscheint.

Quecksilberchlorid oder Natriumquecksilberchlorid im Ueberschuss fällt sogleich rosenrothe Nadeln des Quecksilberchloriddoppelsalzes (s. u.).

Kaliumquecksilberbromid verhält sich ähnlich. Der Niederschlag ist mehr violett und besteht aus Chloropurpureochromquecksilberbromid (s. u.).

Kaliumquecksilberjodid (d. h. $^1/_4$ normales Jodkalium, beim Kochen mit Quecksilberjodid gesättigt, dann abgekühlt, mit 2 Vol. Wasser versetzt und vom abgeschiedenen Quecksilberjodid filtrirt) liefert bald einen reichlichen

chamois gefärbten Niederschlag von langen, dünnen Nadeln; versetzt man dagegen zuerst die Chlorochloridlösung mit reichlicher Jodkaliumlösung und dann mit obigem Kaliumquecksilberjodid, so entsteht ein lilarother prachtvoller Niederschlag von diamantglänzenden Blättchen. Beide Salze werden unten beschrieben und sind den zwei von mir untersuchten Chloropurpureokobaltquecksilberjodiden völlig analog.

Unterschwefelsaures Natron liefert nach kurzem Stehen lange glänzende, carminrothe Nadeln des Chlorodithionats (s. u.).

Chromsaures Kali scheidet beim Schütteln sofort das Chlorochromat aus als ziegelbraunen, körnig krystallinischen Niederschlag (s. u.).

Dichromsaures Kali erzeugt fast sogleich einen reichlichen Niederschlag, aus Bündeln und Rosetten orangegelber, mehrere Millimeter langer Nadeln bestehend.

Molybdänsaures Ammoniak (d.h. $3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 4H_2O$) giebt einen reichlichen rosenrothen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, sich jedoch bald wieder abscheidet als rosenrothes Krystallpulver, aus sehr kleinen rhombischen Blättchen bestehend. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Diphosphorpentamolybdänsaures Ammoniak fällt sofort einen reichlichen rosenrothen Niederschlag.

Pikrinsäure scheidet selbst aus der verdünnten Lösung lange gelbe Nadeln aus.

Oxalsaures Ammoniak fällt nach kurzem Stehen und besonders beim Schütteln carmoisin- bis carminrothe Nadeln des Chlorooxalats aus (s. u.).

Ortho- und pyrophosphorsaures Natron, schwefelsaures Ammoniak, Kaliumgoldchlorid, Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung.

In allen diesen Beziehungen gleicht das Chloropurpureochromchlorid vollständig dem entsprechenden Kobaltsalz[1]), und die Aehnlichkeit wird noch grösser dadurch, dass mehrere der erwähnten Niederschläge unter dem Mikroskop

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 209.

krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochrombromid (s. unten), etwas violetter als das Chlorochlorid, ab.

Wird die Lösung mit festem Jodkalium geschüttelt, so scheidet sich sofort fast alles Chrom als Chlorojodid ab. Der Niederschlag ist dem des Chlorobromids ähnlich, aber etwas mehr violett. Auch eine starke Jodkaliumlösung, in grossem Ueberschusse angewandt, bringt beim Stehen Niederschlag hervor.

Cyankalium verändert die kalt gesättigte Lösung anscheinend nicht; bei einigem Kochen wird sie gelb, aller Wahrscheinlichkeit nach durch Bildung von Chromidcyankalium.

Verdünnte Salpetersäure, welche jedoch in grösserem Ueberschuss als Salzsäure verwendet werden muss, fällt bald, concentrirte noch schneller. Der Niederschlag ist dem Chlorochlorid ähnlich, jedoch mehr carminroth, und besteht aus krystallinischem Chloronitrat (s. u.).

Fluorsiliciumwasserstoffsäure in Ueberschuss fällt sofort, besonders beim Schütteln, einen glänzend krystallinischen rothen Niederschlag von Chlorofluorsilicat (s. u.).

Wasserstoffplatinchlorid giebt in gewöhnlichen Lösungen sofort, und selbst in stark verdünnten jedenfalls beim Stehen einen glänzend krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochromplatinchlorid (s. u.).

Natriumplatinbromid liefert sogleich einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop dem Chloriddoppelsalze (vergl. dieses) ganz ähnlich, nur etwas dunkler erscheint.

Quecksilberchlorid oder Natriumquecksilberchlorid im Ueberschuss fällt sogleich rosenrothe Nadeln des Quecksilberchloriddoppelsalzes (s. u.).

Kaliumquecksilberbromid verhält sich ähnlich. Der Niederschlag ist mehr violett und besteht aus Chloropurpureochromquecksilberbromid (s. u.).

Kaliumquecksilberjodid (d. h. $^1/_4$ normales Jodkalium, beim Kochen mit Quecksilberjodid gesättigt, dann abgekühlt, mit 2 Vol. Wasser versetzt und vom abgeschiedenen Quecksilberjodid filtrirt) liefert bald einen reichlichen

chamois gefärbten Niederschlag von langen, dünnen Nadeln; versetzt man dagegen zuerst die Chlorochloridlösung mit reichlicher Jodkaliumlösung und dann mit obigem Kaliumquecksilberjodid, so entsteht ein lilarother prachtvoller Niederschlag von diamantglänzenden Blättchen. Beide Salze werden unten beschrieben und sind den zwei von mir untersuchten Chloropurpureokobaltquecksilberjodiden völlig analog.

Unterschwefelsaures Natron liefert nach kurzem Stehen lange glänzende, carminrothe Nadeln des Chlorodithionats (s. u.).

Chromsaures Kali scheidet beim Schütteln sofort das Chlorochromat aus als ziegelbraunen, körnig krystallinischen Niederschlag (s. u.).

Dichromsaures Kali erzeugt fast sogleich einen reichlichen Niederschlag, aus Bündeln und Rosetten orangegelber, mehrere Millimeter langer Nadeln bestehend.

Molybdänsaures Ammoniak (d.h. $3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 4H_2O$) giebt einen reichlichen rosenrothen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, sich jedoch bald wieder abscheidet als rosenrothes Krystallpulver, aus sehr kleinen rhombischen Blättchen bestehend. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Diphosphorpentamolybdänsaures Ammoniak fällt sofort einen reichlichen rosenrothen Niederschlag.

Pikrinsäure scheidet selbst aus der verdünnten Lösung lange gelbe Nadeln aus.

Oxalsaures Ammoniak fällt nach kurzem Stehen und besonders beim Schütteln carmoisin- bis carminrothe Nadeln des Chlorooxalats aus (s. u.).

Ortho- und pyrophosphorsaures Natron, schwefelsaures Ammoniak, Kaliumgoldchlorid, Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung.

In allen diesen Beziehungen gleicht das Chloropurpureochromchlorid vollständig dem entsprechenden Kobaltsalz[1]), und die Aehnlichkeit wird noch grösser dadurch, dass mehrere der erwähnten Niederschläge unter dem Mikroskop

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 209.

charakteristische, bisweilen sogar messbare Formen zeigen, und dass diese alsdann genau dieselben für die entsprechenden Chrom- und Kobaltsalze sind; sogar eine eigenthümliche Ausbildung bei der einen Reihe Krystalle findet sich fast immer bis auf die geringsten Details bei der anderen wieder.

Besonders tritt auch diese Aehnlichkeit in dem Verhalten gegen Silbersalze hervor. Versetzt man eine kalt und frisch bereitete Lösung von Chloropurpureochromchlorid mit Silbernitrat und schüttelt heftig, so setzt sich der Niederschlag schnell ab als Zeichen, dass die Fällung eine vollständige ist; aber es werden hierbei nur 4 der 6 Chloratome des Salzes ausgeschieden. Das Filtrat hat noch die Farbe der Chloropurpureochromsalze und enthält ein Gemenge von Chloropurpureochromnitrat und Silbernitrat. Versetzt man dasselbe mit etwas Salpetersäure und kocht, so geht das Purpureosalz in Roseosalz über, und jetzt erst werden die rückständigen 2 (gefunden 1,94) Chloratome als Chlorsilber ausgefällt.

Auch Silbercarbonat scheidet nicht das radicale Chlor des Chloropurpureochromchlorids ab (vergl. unten bei dem Chlorosulfate), ja es scheint, dass man beim Schütteln einer Lösung des Chlorids mit sehr überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd das Chloropurpureochromhydrat im Filtrate erhält. Wenigstens giebt dasselbe mit 1 Vol. halb verdünnter Salzsäure eine fast vollständige Fällung von dem Chlorochlorid; mit verdünnter Salpetersäure schwach übersättigt, erzeugt es mit Silbersalpeter nur eine schwache Opalisirung von Chlorsilber, beim Kochen aber einen nicht geringen Niederschlag. Reibt man dagegen das feste Chlorid mit überschüssigem Silberoxyd und wenig Wasser zusammen, so erhält man ein tiefrothes Filtrat, das Roseochromhydrat enthält. Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche hier zu beobachten sind, wird Hr. Christensen, welcher gegenwärtig die Roseochromsalze untersucht, später berichten. Hier bemerke ich nur, dass die stark alkalische, tiefrothe Lösung von Roseochromhydrat mit Ueberschuss von starker Bromwasserstoffsäure einen gelbrothen Niederschlag aus Roseochrombromid erzeugt, und dass letzteres beim Kochen mit der

überstehenden Flüssigkeit sich in einen rothvioletten Niederschlag von mikroskopischen Octaëdern verwandelt, in welcher Form sich beim Erkalten fast jede Spur von Chrom abscheidet. Wenn man die von mir kürzlich veröffentlichten Untersuchungen der Bromopurpureokobaltverbindungen[1]) berücksichtigt, scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass hier das entsprechende Bromobromid der Chromreihe vorliegt.

Ich habe mich ebenfalls überzeugt, dass durch Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure nur $^2/_3$ des Chlors des Chloropurpureochromchlorids als Chlorwasserstoff entweicht, und dass dabei saures Chlorosulfat entsteht (s. u.).

In einer Beziehung zeigen aber diese Kobalt- und Chromverbindungen einen hervortretenden Unterschied, der seinen Grund in der verschiedenen Natur der zwei Metalle hat. Das Kobaltatom tritt vorzüglich divalent auf; in diesen Verbindungen wirken jedoch zwei vereinigte Kobaltatome hexavalent. Dagegen ist ja letztere Wirkungsweise sehr gewöhnlich beim Chrom, solche Chromverbindungen sind sehr stabil und werden besonders schwierig zu solchen reducirt, wo das Chrom zweiwerthig wirkt. Darum ist das Verhalten der zwei Reihen gegen Reductionsmittel ein ganz verschiedenes.

Schwefelwasserstoff scheidet aus Chloropurpureokobaltchlorid schwarzes Schwefelkobalt, wirkt aber auf die Chromverbindung gar nicht ein (siehe z. B. die Analysen der Quecksilberdoppelsalze der letzteren).

Schwefelammonium verhält sich ähnlich wie Schwefelwasserstoff gegen das Chloropurpureokobaltchlorid, wirkt aber anscheinend nicht auf die Chromverbindung. Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium lässt sich sogar beim Zusatz von Weingeist ein krystallinisches Polysulfid, den Pentasulfiden der Alkalimetalle entsprechend, ausscheiden, welches die Chloropurpureochromgruppe unverändert enthält (vergl. unten).

Ferrocyankalium zersetzt sofort die kalt bereitete

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 49.

Lösung der Chloropurpureokobaltsalze. Die Lösungen werden stark alkalisch (von Ammoniak), und es entsteht ein grünlicher, allmählich braun werdender Niederschlag. Alles lässt vermuthen, dass das Ferrocyankalium bei dieser Reaction zu Ferridcyankalium oxydirt wird, welch' letzteres dann mit einer Ammoniakverbindung des divalenten Kobalts den braunen Niederschlag erzeugt. Das Chromsalz dagegen liefert mit Ferrocyankalium durch einfache Doppelzersetzung normales Chloropurpureochromferrocyanid (vergl. unten).

Hiermit will ich die Besprechung des Chloropurpureochromchlorids abschliessen, indem viele andere Beobachtungen erst bei genauerer Erforschung des umfassenden Gegenstandes gewürdigt werden können, und zu der Beschreibung der eingehender untersuchten Chloropurpureochromsalze übergehen.

Chloropurpureochrombromid, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].Br_4$,

wird am leichtesten erhalten beim Einfiltriren der kalt gesättigten Lösung des Chlorochlorids in starke wässrige Bromwasserstoffsäure, wobei fast alles Brom als Chlorobromid abgeschieden wird. Der Niederschlag ist zuerst mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist von 90° Tr. säurefrei zu waschen. An der Luft getrocknet ist er wasserfrei[1]), krystallinisch, schön roth, hauptsächlich von der Farbe des gefällten Chlorochlorids, jedoch etwas mehr violett. Unter dem Mikroskop erscheint er als Octaëder, welche häufig an den Spitzen zu Nadeln und Sternen zusammengewachsen sind. Beim Erhitzen an der Luft verhält er sich wie das Chlorochlorid. Er ist etwas leichter in Wasser löslich. Die kalt gesättigte Lösung liefert mit überschüssiger kalter Salzsäure das Chlorid, beim Schütteln mit Kieselfluorwasserstoffsäure sofort das Chlorofluorsilicat in der charakteristischen Form desselben. Aus

---

[1]) Zur Analyse ist dieses Salz, wie alle folgenden, wenn nichts Anderes bemerkt ist, bei 100° getrocknet, wobei die lufttrocknen Salze gewöhnlich einen Bruchtheil von einem Procente hygroskopischen Wassers abgeben.

heissem, mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser lässt es sich wie das Chlorid umkrystallisiren; jedoch bleibt, wie beim Chlorid, etwa die Hälfte als Roseosalz gelöst. Das umkrystallisirte bildet ein prachtvoll glänzendes Krystallpulver von mehr carmoisin- als carminrother Farbe und von 2,075 spec. Gew. bei 13,8° (das des Wassers bei 4° = 1).

0,2433 Grm. gaben beim Glühen an der Luft 0,0559 Grm. Cr_2O_3.

0,4163 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron 0,6481 Grm. Ag (Cl, Br), welche in 0,5361 Grm. AgCl verwandelt wurden.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	15,76	15,77
2 Cl	10,66	10,39
4 Br	48,21	48,34

Chloropurpureochromplatinchlorid, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(PtCl_6)_2$.

In den kalt bereiteten Lösungen aller Chloropurpureochromsalze, wo keine Nebenreactionen eintreten (zur Darstellung wird natürlich am leichtesten das Chlorid verwendet), erzeugt Wasserstoffplatinchlorid eine fast vollständige, chamoisbraune, krystallinische Fällung, die sich unter dem Mikroskop nicht von dem entsprechenden Kobaltsalze unterscheiden lässt. Besonders erscheint auch das Chromsalz als Aggregate gelber, rectangulärer Prismen, durch ein brachydiagonales Doma zugeschärft, und diese Prismen sind, wenn das Salz aus verhältnissmässig concentrirten und schwach sauren Lösungen ausgefällt ist, fast immer parallel zusammengewachsen, so dass sie ein schiefes Kreuz bilden, dessen Zweige einen Winkel von dreissig und einigen Graden zeigen, und selbst wenn die Krystalle einzeln vorkommen, zeigen die einzelnen Prismen sehr hervortretende Diagonale. Aus verdünnten und sauren Lösungen erscheint die Combination $\infty\breve{P}\infty.\breve{P}\infty.\infty\breve{P}\infty$ häufig rein. Enthält die Lösung zugleich Roseosalz, so zeigt sich das Salz in sehr modificirter Ausbildung (s. S. 118). In Wasser ist es äusserst schwer löslich, so dass sogar eine kalt bereitete Lösung des Chlorofluorsilicats durch Wasserstoffplatinchlorid, wenn auch langsam, gefällt wird.

0,274 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,1289 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche, mit Soda und Salpeter geschmolzen, 0,0831 Grm. Platin lieferten.

0,4343 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1486 Grm. chromfreies Platin. Die Lösung gebrauchte, nach fast vollständiger Neutralisation mit Salpetersäure, 52,2 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat.

	Rechnung.	Gefunden.
$Cr_2O_3 + 2\,Pt$	47,00	47,04
2 Cr	8,99	8,99
2 Pt	33,90	33,94
14 Cl	42,48	42,66

Chloropurpureochromsiliciumfluorid, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(SiF_6)_2$.

Aus allen löslichen Chloropurpureochromsalzen wird dieses Salz durch überschüssige starke Kieselflusssäure gefällt. Aus den kalt und frisch bereiteten Lösungen des Chlorochlorids und Chloronitrats erhält man es als glänzende Krystallblättchen von etwas anderer Farbennüance, als der des Chlorochlorids. Die Farbe kann, zum Theil des Glanzes wegen, nur als ziemlich dunkles Rosa bezeichnet werden. Gewöhnlich zeigen die Krystalle sich schon vor dem blossen Auge als rhombische Tafeln. Unter dem Mikroskop erscheinen sie häufig als reine Rhomben, deren spitze Winkel in 4 Messungen an 4 Krystallen nur von 73° bis 73,5° variirte. Das Salz ist folglich mit der analogen Kobaltverbindung[1]), deren entsprechende Winkel 73,75° bis 74,25° sind, isomorph. Nicht selten werden die Winkel dieser Form (als $\bar{P}\infty.\infty\breve{P}\infty$) betrachtet, durch 0P und $\infty\bar{P}\infty$ abgeschnitten, bisweilen kann $\bar{P}\infty$ sogar gänzlich fehlen, so dass die Krystalle als rectanguläre Tafeln erscheinen, jedoch ist fast immer dann und wann einer der geraden Winkel durch $\bar{P}\infty$ abgeschnitten. Das Salz löst sich sehr schwierig in reinem Wasser mit der gewöhnlichen Farbe der Chloropurpureochromsalze; in Kieselflusssäure ist es unlöslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet Platinchlorid beim Stehen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 230.

das Platinchloriddoppelsalz der Reihe ab. Halb verdünnte Salzsäure verwandelt in der Kälte das Salz in das Chlorochlorid. Es enthält erhebliche Mengen von Chlor. Im Betracht der völligen Analogie mit dem entsprechenden Kobaltsalze begnüge ich mich zu constatiren, dass das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100° verliert, und dass es die berechnete Menge Chrom enthält.

0,4483 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Erhitzen und schliesslichem Glühen an der Luft 0,1085 Grm. Cr_2O_3, welche nach Abdampfen mit Flusssäure und abermaligem Glühen an der Luft 0,1087 Grm. wogen.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	16,66	16,64

Chloropurpureochromquecksilberchlorid, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(Hg_3\,Cl_8)''_2$.

Mit überschüssigem Quecksilberchlorid oder Natriumquecksilberchlorid giebt die kalt bereitete Chlorochloridlösung sofort einen reichlichen krystallinischen, schön rosafarbenen Niederschlag, aus deutlichen, langen Nadeln bestehend; unter dem Mikroskop zeigen sie sich gerade abgeschnitten, wie die des analogen Kobaltsalzes. Sowohl bei diesem, als bei allen anderen Chloropurpureochromsalzen, welche mittelst neutraler Fällungsmittel dargestellt werden, ist es wichtig, das Salz sogleich nach seiner Bildung abzufiltriren, weil die neutrale Mutterlauge, zumal am Lichte, sich schnell zu zersetzen anfängt. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und in Wasser sehr schwer löslich. Es muss im Dunkeln aufbewahrt werden, weil es am Lichte, wenn auch langsam, zersetzt wird. Schon beim Schütteln mit überschüssiger, kalter, halb verdünnter Salzsäure wird es vollständig in Quecksilberchlorid, welches gelöst wird, und sich abscheidendes Purpureochlorid zersetzt. An der Luft vorsichtig erhitzt und schliesslich geglüht, hinterlässt es die berechnete Menge Chromoxyd.

0,8819 Grm. lieferten 0,0635 Grm. Cr_2O_3.

0,6118 Grm. wurden mit halb verdünnter Salzsäure zersetzt. Das

Filtrat vom Purpureochlorid lieferte mit Schwefelwasserstoff 0,4023 Grm. HgS.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	4,97	4,94
6 Hg	56,76	56,69

Chloropurpureochromquecksilberbromid,

$$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3]\left\{\begin{matrix}\cdot\cdot\cdot\cdot (Hg_3\,Br_8)''\cdot\cdot\cdot\cdot \\ (Hg\,Br_3)'_3 \quad\quad (Br_3\,Hg)'_3\end{matrix}\right\}[10\,NH_3, Cr_2] . Cl_2.$$

Wird wie das vorhergehende Salz, nur mit Anwendung von Kaliumquecksilberbromid, dargestellt. Feine Nadeln, etwas mehr violett als das Chloriddoppelsalz und etwas empfindsamer gegen das Licht. Sehr schwer in Wasser löslich und hinterlässt beim Glühen an der Luft alles Chrom als Oxyd. Bezüglich der ziemlich complicirten Formel bemerke ich: 1) dass sie vollständig den Analysen entspricht, während die Quecksilberbestimmung, wenn die Formel die einfachere, $Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . (Hg\,Br_3)'_4$, gewesen wäre, 1,4 Proc. zu hoch, die Chrombestimmung 0,4 Proc. zu niedrig ausgefallen sein sollte[1]); 2) dass die entsprechend dargestellte Kobaltverbindung[2]) analog zusammengesetzt ist; 3) dass wenn man die Verbindung aus dem Chlorochlorid und der der Formel $Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . (Hg\,Br_3)'_4$ entsprechenden Menge $K_2\,Hg\,Br_4$ darstellt, ein Filtrat erhalten wird, welches mit Kaliumquecksilberbromid wieder einen erheblichen Niederschlag der Verbindung liefert.

0,8769 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,0586 Grm. $Cr_2\,O_3$.

0,6363 Grm. gaben 0,0427 Grm. $Cr_2\,O_3$.

0,5979 Grm. lieferten, wie das vorhergehende Salz, 0,273 Grm. HgS.

	Rechnung.	Gefunden.	
4 Cr	4,59	4,59	4,61
9 Hg	39,37	39,39	—

[1]) Aus den Chlor- und Brombestimmungen, welche hier indirect geschehen müssten, könnten entscheidende Resultate nicht erwartet werden, dazu weichen die Procentzahlen der zwei Formeln zu wenig von einander ab.

[2]) Dies. Journ. [2] **18**, 226.

Chloropurpureochromquecksilberjodid.

a) $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(Hg\,J_3)'_4$. — Wird auf die S. 124 angeführte Weise als sehr voluminöser, chamois gefärbter Niederschlag von feinen Nadeln erhalten. Diese Verbindung hat nicht die Tendenz wie das entsprechende Kobaltsalz, in b überzugehen. Es wird schnell mit kaltem Wasser unter Absaugen gewaschen. Es gelingt jedoch nicht, das Salz zu waschen, ohne dass eine obere dünne Schicht durch abgeschiedenes Quecksilberjodid röthlich gefärbt erscheint. Nach Trocknen neben Vitriolöl (im Dunkeln) ist daher diese Schicht zu entfernen, was sehr leicht gelingt. Bei wiederholtem Schütteln mit kaltem Wasser dissociirt es sich[1]) und färbt sich durch abgeschiedenes Quecksilberjodid scharlachroth.[2]) Mit Weingeist kann es nicht gewaschen werden, denn derselbe löst es ziemlich leicht; aus dieser Lösung scheidet halb verdünnte Salzsäure alles Chrom als Chloropurpureochlorid. — Kalte verdünnte Salzsäure zersetzt leicht und vollständig das Salz unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid, während alles Quecksilber in Lösung geht. Aus der Lösung lässt sich aber auch nach starker Verdünnung und mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber nicht erhalten, sondern nur ein rother Niederschlag (von Quecksilbersulfojodid?). Daher wird zur Quecksilberbestimmung das Salz in wässrigem Cyankalium gelöst[3]). Lauwarme Cyankaliumlösung färbt sofort das Salz roth und löst es schnell mit rother Farbe. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff alles Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber, und aus dem Filtrate kann reines Chloropurpureochlorid gewonnen werden, und zwar durch Versetzen mit reichlichem festen Salmiak,

---

[1]) Vergl. über eine ähnliche Erscheinung dies. Journ. [2] **15**, 426.

[2]) In einem Präparat, wo ich, unbekannt mit diesen Verhältnissen, das Salz ohne Saugen auf dem Filtrum gewaschen hatte, und es jedes Mal bei zugesetztem Wasser aufgespritzt hatte, fand ich 31,28 Proc Quecksilber und 3,60 Proc. Chrom. Aber unter dem Mikroskop zeigten sich auch im Präparate deutliche Spuren rothen Jodquecksilbers.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] **18**, 225.

Filtriren, Waschen mit Weingeist, dann mit halb verdünnter Salzsäure, Auflösen in kaltem Wasser und Einfiltriren der Lösung in Salzsäure.

1,0831 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten beim Erhitzen an der Luft 0,0595 Grm. Cr_2O_3.

0,9358 Grm. (desgl.) ergaben 0,3236 Grm. HgS.

b) $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(HgJ_4)''_2$. — Wird auf die oben (S. 125) angeführte Weise, folglich dem entsprechenden Kobaltsalze ganz analog dargestellt. Prachtvoll diamantglänzende, Millimeter breite, lilarothe Blätter, welche unter dem Mikroskop hauptsächlich als rhombische Tafeln von 96° und 84° erscheinen, häufig aber unregelmässig ausgebildet, abgeschnitten und zerklüftet sind.[1]) In kaltem Wasser sehr schwer löslich, verhält es sich gegen Salzsäure und Cyankalium wie a. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und verliert neben Vitriolöl nur Spuren hygroskopischen Wassers.

1,0641 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Rösten 0,0931 Grm. Cr_2O_3.

Rechnung für a.		Gefunden.	Rechnung für b.		Gefunden.
2 Cr	3,93	3,95	2 Cr	5,96	6,00
4 Hg	29,96	29,81			

Chloropurpureochromnitrat, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(NO_3)_4$.

Zur Darstellung löst man das Chlorochlorid auf dem Filter in mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser von etwa 30° und filtrirt die Lösung in sehr überschüssige, eiskalte Salpetersäure. Hierbei scheidet sich das Chloronitrat als prachtvoll carminrother, krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus Octaëdern und häufig aus Aggregaten von 4 zusammengewachsenen Octaëdern bestehend erscheint. Die Verbindung wird mit halb verdünnter Salpetersäure decantirt, bis das Decantat

[1]) Das entsprechende, ebenso glänzende, aber braune Kobaltsalz (dies. Journ. [2] 18, 228) zeigt dieselbe rhombische Tafel (gemessen: 83° bis 83,5° und 95,5° bis 96°), aber noch unregelmässiger abgeschnitten.

chlorfrei, dann mit Weingeist von 93°; doch muss man lange und unter Druck mit Weingeist waschen, um die letzte Spur freie Salpetersäure zu entfernen. Das Salz kann auf dieselbe Weise wie das Chlorid aus heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt werden. Aus dem Filtrate scheidet es sich dann aus als millimetergrosse, prachtvoll carminrothe, selten aber deutlich ausgebildete Krystalle und Krystallaggregate von 1,569 spec. Gew. bei 17,2° (das des Wassers bei 4° = 1).[1]) Jedoch erleidet man hierbei einen erheblichen Verlust, indem $^2/_5$ des Salzes in der Mutterlauge verbleiben, grösstentheils als Roseosalz, was ich, wie bei dem Chlorid, nachgewiesen habe; jedoch treten hier auch eigenthümliche Verhältnisse hervor, über welche ich später berichten werde. Aus dieser Mutterlauge scheiden sich übrigens beim Zusatz von 2 bis 3 Vol. concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung nach kurzem Stehen gelbe, glänzende, centimeterlange Nadeln aus. Die entsprechende Verbindung habe ich in der Kobaltreihe erhalten als ein chlorfreies Nitrat, welches sowohl vom Roseo- als vom Nitratopurpureonitrat verschieden zu sein scheint. Von dieser Verbindung werde ich später genauer für beide Reihen berichten. — Das lufttrockne Chloronitrat ist wasserfrei und verliert bei 100° nur eine Spur hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen wird es ziem-

---

[1]) Die Molecularvolumina der Chloropurpureochromsalze sind annähernd dieselben, wie die der Chloropurpureokobaltsalze, jedoch durchgehends ein wenig grösser:

Verbindung.	Gef. spec. Gewicht.	Mittlere Temp.	Mittleres Molecularvol.	Differ.
$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . Cl_4$	1,804	18°	277,7	
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . Cl_4$	1,687 1,687	15,5°	289,2	+ 11,5
$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . Br_4$	2,163	17°	313,9	
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . Br_4$	2,074 2,076	14°	321,0	+ 7,1
$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (NO_3)_4$	1,667	16°	364,2	
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . (NO_3)_4$	1,563 1,575	17°	378,6	+ 14,4

lich heftig, jedoch ohne Explosion zersetzt und liefert, zuerst im wohl verschlossenen Tiegel, dann an der Luft erhitzt, die berechnete Menge Chromoxyd.

0,2146 Grm. lieferten 0,0546 Grm. Cr_2O_3.

0,4415 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2152 Grm. Chlorsilber.

0,4311 Grm. (aus dem aus Ammoniumchromchlorid gebildeten Purpureochlorid dargestellt) lieferten 125 Ccm. Stickstoff, bei 19° und 760,7 Mm. feucht gemessen.

0,4078 Grm. (desgl.) lieferten 0.1980 Grm. AgCl.

	Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	17,68	17,47	—
14 N	33,00	33,25	—
2 Cl	11,95	12,06	12,00

Das Salz löst sich in Wasser erheblich leichter als das Chlorid, nämlich in 71 Thln. Wasser von 17,5°.

23,65 Grm. der bei 17,2° gesättigten Lösung verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 11,05 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat, also 1 Thl. Salz löst sich in 71,1 Thln. Wasser von 17,2°.

26,00 Grm. der bei 17,9° gesättigten Lösung verbrauchten auf dieselbe Weise 12,2 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. löst sich in 70,8 Thln. Wasser von 17,9°.

Die kalt gesättigte Lösung wird durch 1 Vol. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,12) fast vollständig gefällt. Das so abgeschiedene Salz besteht ausschliesslich aus mikroskopischen Octaëdern. Wird die kalt gesättigte Lösung in mit $^1/_2$ Vol. Wasser versetzte concentrirte abgekühlte Salzsäure gegossen, so wird das Chloronitrat in die theoretische Menge Chlorochlorid verändert, indem letzteres Salz völlig rein und die überstehende Flüssigkeit fast vollständig farblos ist. Uebrigens zeigt die Lösung des Chloronitrats dieselben Reactionen wie das Chlorochlorid. Mit Silbernitrat wird die frisch und kalt bereitete Lösung erst beim Stehen oder Erwärmen gefällt.

Chloropurpureochrompentasulfid, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].S_{10}$.

Zu der frisch und kalt gesättigten wässrigen Lösung des Chloropurpureochlorids wird Schwefelammonium (nicht

Schwefelwasserstoffammonium), in welchem eine reichliche Menge Schwefel gelöst ist, gesetzt, und dann vorsichtig Weingeist bis zur eben bleibenden Trübung. Wenn jetzt das Gemisch in einer verschlossenen, damit gefüllten Flasche im Dunkeln einige Stunden steht, so scheidet sich ein musivgoldähnlicher (oder bei schneller Abscheidung fast ziegelrother) Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von 67° bis 68° oder als kleine, anscheinend monokline Pyramiden erscheint. Der Niederschlag wird mit Weingeist, in welchem er unlöslich ist, gewaschen und neben Vitriolöl (im Dunkeln) getrocknet. Die getrocknete Verbindung riecht stets nach Schwefelwasserstoff, leidet aber auch bei mehrwöchentlichem Stehen (im Dunkeln) neben Vitriolöl keine sichtbare Veränderung. Schon bei 100° verliert sie unter stärkerem Geruch nach Schwefelwasserstoff und Schwefel immer mehr an Gewicht. Die Analyse zeigt, dass das neben Vitriolöl getrocknete und dabei nicht verwitternde Salz wasserfrei ist. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in warmem mit orangegelber Farbe leichter löslich. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt das Salz Schwefelwasserstoff und scheidet einen hellrothen Niederschlag ab, welcher, mit halb verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist gewaschen, beim Behandeln mit kaltem Wasser eine Lösung von Chloropurpureochromchlorid liefert (durch Salzsäure, Platinchlorid und Kieselflusssäure als solches nachgewiesen). Indessen war hier die Möglichkeit vorhanden, dass das Purpureochlorid durch die Einwirkung der Salzsäure auf ursprünglich vorhandenes Roseochlorid gebildet sein könnte. Ich habe daher das Polysulfid durch Essigsäure zersetzt, wodurch sich Schwefel als Schwefelmilch abscheidet und Schwefelwasserstoff entwickelt, und im essigsauren Filtrate das Purpureochrom durch Platinchlorid und Kieselflusssäure nachgewiesen. Das Chlorofluorsilicat tritt hier als der gewöhnliche glänzende Niederschlag auf, doch erscheint dasselbe unter dem Mikroskop fast ausschliesslich als rectanguläre Tafeln (vergl. S. 130), bisweilen sind jedoch die Ecken abgeschnitten und zeigen dann die gewöhnlichen Winkel.

0,2019 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten bei vorsichtigem Erhitzen, wobei sich reichlich Schwefel- und Salmiakdämpfe entwickelten, schliesslich beim heftigen Erhitzen an der Luft 0,0463 Grm. Cr_2O_3.

0,3787 Grm. (desgl.) wurden mit 7 Grm. Soda und 3,5 Grm. Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und nach Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber abgeschieden. Aus dem Filtrate wurde das Silber durch schwache Salzsäure gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit, wiederholt mit sehr überschüssiger Salzsäure verdampft, diente zur Schwefelbestimmung. Erhalten wurden 0,1616 Grm. AgCl und 1,305 Grm. $BaSO_4$.

0,2643 Grm. (desgl.) lieferten 0,062 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	15,77	15,74	15,86
2 Cl	10,66	10,56	—
10 S	48,05	47,33 [1])	—

Chloropurpureochromdithionat, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(S_2O_6)_2$.

Die kalt bereitete Lösung des Chlorochlorids oder des Chloronitrats liefert mit unterschwefelsaurem Natron bei kurzem Stehen prächtig carminrothe, oftmals centimeterlange Nadeln, welche unter dem Mikroskop gewöhnlich 4- oder 6seitig und gerade abgeschnitten erscheinen. Die Fällung ist bei überschüssigem unterschwefelsauren Natron eine fast vollständige. Das Salz muss sofort nach seiner Bildung abfiltrirt werden (vergl. S. 131). Es ist wasserfrei. In kaltem Wasser ist das einmal abgeschiedene Salz äusserst schwer löslich, weit leichter in warmem. Aus der warmen Lösung scheidet es sich bei langsamem Erkalten in anscheinend schief abgeschnittenen Prismen ab (wahrscheinlich durch Hervorherrschen von zwei Pyramidenflächen, denn die Krystallform ist sicherlich rhombisch). Die Mutterlauge des aus der warmen Lösung abgeschiedenen Salzes ist gelbroth und enthält Roseosalz.

[1]) Dass die Schwefelbestimmung zu niedrig ausgefallen ist, kann in der angewandten Oxydationsweise seinen Grund haben; wahrscheinlich jedoch darin, dass die Verbindung beim Stehen fortwährend Spuren von Schwefel verliert. Indessen lässt die Analyse keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Salzes.

0,2545 Grm. hinterliessen beim Glühen, schliesslich vor dem Gebläse, 0,0585 Grm. Cr_2O_3.

0,4339 Grm. lieferten, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,1879 Grm. Ag Cl.

0,3303 Grm. gaben, nach Erhitzen mit unterchlorigsaurem Natron (vergl. S. 123), wobei alles Chrom zu Chromsäure, aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, und nachherigem wiederholten Erhitzen mit Salzsäure u. s. w., 0,4681 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	15,77	15,78
2 Cl	10,66	10,72
$4SO_3$	48,05	48,66

Chloropurpureochromsulfat.

a. Normales. $Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].(SO_4)_2, 4H_2O$. — Wird Chloropurpureochromchlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat und kaltem Wasser behandelt, so erhält man ein tief carminrothes Filtrat, welches Chloropurpureochromcarbonat enthält. Die alkalisch reagirende Lösung enthält Chlorsilber gelöst, welches sich bei ganz schwachem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Stehenlassen abscheidet. Es ist hierbei wichtig, dass die Lösung nicht zu concentrirt ist (auf 5 Grm. Chlorid können passend etwa 150 Ccm. Flüssigkeit genommen werden), weil sich sonst gleichzeitig mit dem Chlorsilber auch Chlorosulfat abscheidet. Versetzt man das Filtrat von dem Chlorsilber vorsichtig mit Weingeist, jedoch nur so weit, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, so wird beim Umrühren und Stehenlassen das Chlorosulfat in prächtig carminrothen, mehrere Millimeter langen Prismen abgeschieden, welche sich unter dem Mikroskop häufig von einem makrodiagonalen Doma begrenzt zeigen. Das Salz wird mit einem Gemenge von 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. und 3 Vol. Wasser gewaschen. Es kann, ohne Wasser zu verlieren, an der Luft getrocknet werden[1]); alles Wasser entweicht aber neben Vitriolöl oder

[1]) Bei mehrmonatlichem Stehen in einem verschlossenen Glase fangen die Krystalle jedoch an matt zu werden. Wie ich früher (dies. Journ. [2] 18, 213) gezeigt habe, verwittert das entsprechende Kobaltsalz äusserst leicht.

bei 100°. In kaltem Wasser löst sich das Salz, für ein Chloropurpureochromsalz, ziemlich leicht, in warmem viel leichter. Die kalt bereitete Lösung wird durch Silbernitrat erst beim Erwärmen oder längerem Stehen gefällt; durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure dagegen fast vollständig unter Abscheidung des charakteristischen Chlorofluorsilicats, das hier fast ausschliesslich in reinen Rhomben auftritt.

0,425 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,0494 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen an der Luft, schliesslich vor dem Gebläse, 0,107 Grm. Chromoxyd.

0,4194 Grm. (desgl.) wogen nach dem Trocknen neben Vitriolöl 0,3707 Grm., nach dem Trocknen bei 100° 0,3700 Grm. Nach Kochen mit Natron wurde das Filtrat auf 300 Ccm. verdünnt, wovon 200 Ccm. 0,1313 Grm. AgCl, die übrigen 100 Ccm. 0,1075 Grm. $BaSO_4$ lieferten.

	Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	17,21	17,28	—
2 Cl	11,64	11,62	—
$4 H_2O$	11,80	11,60	11,66
$2 SO_3$	26,23	26,30	—

Wird die Mutterlauge von normalem Chlorosulfat mit mehr Weingeist versetzt, so kann sich noch ein wenig desselben Salzes absetzen, das Filtrat hiervon aber, welches noch stark gefärbt ist, erfordert fast $^1/_2$ Vol. Weingeist, um sich bleibend zu trüben. Beim Stehen scheidet sich dann auf dem Boden des Gefässes ein dunkelcarmoisinrothes, fast schwarzes Oel, wahrscheinlich von einem Roseosulfat, ab; bekanntlich setzt sich auch Roseokobaltsulfat bisweilen in dieser Form ab. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und Waschen des Oels mit Weingeist ist dasselbe in Wasser sehr leicht mit carmoisinrother Farbe löslich. Diese Lösung wird durch Platinchlorid oder Natriumquecksilberchlorid nicht gefällt; ich werde aber bei einer anderen Gelegenheit über sein in mehreren Beziehungen eigenthümliches Verhalten näher berichten und hebe hier nur hervor, dass es beim Kochen mit concentrirter Salzsäure fast alles Chrom in Form von Chloropurpureochlorid abscheidet, so dass der Theil des letzteren Salzes, welcher bei obigem Verfahren nicht als Chlorosulfat erhalten wird, hier grösstentheils wieder gewonnen werden kann.

b. Saures:

$$Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3]\,\underset{(SO_4H)_3}{\overset{SO_4}{\cdots\cdots}}\,\underset{(HSO_4)_3}{\overset{SO_4}{\cdots\cdots}}\,[10\,NH_3, Cr_2].Cl_2.$$

Auch dieses complicirte Salz bildet sich wie in der Kobalt-, so auch in der Chlororeihe. Reibt man 5 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 15 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammen, so entsteht unter massenhafter Chlorwasserstoffentwicklung eine schön carminrothe Masse von Salbenconsistenz, welche, nachdem die Clorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, mit 25 Ccm. kalten Wassers behandelt wird. Das freiwillig ablaufende, tief carminrothe Filtrat scheidet beim Stehen blanke Nadeln ab, welche nach sorgfältigem Pressen zwischen Papier nur Spuren Wasser neben Vitriolöl oder bei 100° verlieren und unter (1) analysirt sind. Der Rückstand auf dem Filter wird mit 25 Ccm. Wasser von 30° bis 35° behandelt, wobei sich Alles löst, und diese Lösung liefert nach 24stündigem Stehen in der Kälte (bei etwa 0°) eine weit reichlichere Krystallisation desselben Salzes in fast centimeterlangen und millimeterdicken Prismen. Nach Abgiessen der Mutterlauge werden diese wie oben gepresst. Denn obwohl sie gross genug sind, um auf die beim Kobaltsalze beschriebene Weise[1]) mit Weingeist gespült zu werden, so lässt sich dies Verfahren hier kaum anwenden, denn die Krystalle werden nach dieser Behandlung beim Trocknen an der Luft, wenn auch nur oberflächlich, matt (vgl. das Kobaltsalz). Das sorgfältig gepresste Salz verliert nur 0,3 Proc. bei 100°. Die Analysen (2) und (3) beziehen sich auf so gewonnenes Salz. — Die beiden Mutterlaugen werden gemischt, mit 1 Vol. Wasser versetzt, mit Weingeist gefällt und der Niederschlag mit Weingeist gewaschen. Derselbe besteht hauptsächlich aus normalem Chlorosulfat, mit etwas saurem gemengt. Es löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser, und aus der Lösung wird durch halb verdünnte Salzsäure fast jede Spur Chrom als Chloropurpureochlorid abgeschieden und so der Theil des letzteren Salzes, welcher nicht als saures Chlorosulfat erhalten wird, wieder gewonnen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 210 u. 211.

— Das saure Chlorosulfat wird beim Erhitzen über 100° zuerst violett, dann scheint jeder Krystall für sich in halb geschmolzenen Zustande überzugehen und mit den umliegenden zusammen zu sintern. Erst in starker Glühhitze, schliesslich vor dem Gebläse, geht alle Schwefelsäure fort, und es bleibt die berechnete Menge Chromoxyd als eine grüne, voluminöse Masse von grossen Körnern, welche den halb geschmolzenen Krystallen an Form und Grösse entsprechen. Das gepulverte Salz löst sich verhältnissmässig leicht in kaltem Wasser. Die Lösung wird durch halb verdünnte Salzsäure sehr vollständig gefällt, fast vollständig durch Kieselflusssäure und Platinchlorid in der gewöhnlichen Form der damit erzeugten Doppelsalze. Sie reagirt sauer und treibt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Die wässrige Lösung, so wie die des Chlorids in verdünnter Schwefelsäure liefert mit Jod in Jodkalium nach einigem Stehen metallglänzend grünliche, rectanguläre Tafeln, welche mit braungelber Farbe durchsichtig sind und sehr kräftig polarisiren: ∥ der langen Seite hellbraungelb, + sehr dunkel olivengrünlichbraun. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier ein Perjodidsulfat, dem Kobaltsalze[1]) entsprechend, vorliegt. Auch mit (nicht zu viel) einer Lösung von Brom in Bromkalium entsteht, wie beim Kobaltsalze[2]), ein krystallinischer, fast zinnoberrother, aber sehr wenig stabiler Niederschlag von mikroskopischen rechtwinkeligen Tafeln.

1) 0,4033 Grm. (bei 100° getrocknet) wurden mit Natron gekocht, das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine lieferte 0,0871 Grm. Chlorsilber, der andere 0,2388 Grm. Bariumsulfat.

2) 0,3688 Grm. (desgl.) hinterliessen bei heftigem Glühen 0,0824 Grm. Chromoxyd.

3) 0,4372 Grm. (desgl.), wie (1) behandelt, lieferten 0,0926 Grm. Chromoxyd und 0,2585 Grm. Bariumsulfat.

	Rechnung.	Gefunden.	
4 Cl	10,37	10,60	10,48
4 Cr	15,33	—	15,40
7 SO_3	40,88	40,32	40,60

---

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 419.

[2]) Daselbst [2] **19**, 64.

Chloropurpureochromchromat, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(Cr\,O_4)_2$.

Aus der kalt bereiteten Lösung des Chlorochlorids oder noch besser des Chloronitrats scheidet sich auf Zusatz von chromsaurem Kali beim Umrühren sehr bald dieses Salz als ziegelbrauner, krystallinisch körniger Niederschlag ab. Derselbe ist nicht ganz so schwer löslich, wie das entsprechende Kobaltsalz, und zeigt daher unter dem Mikroskop etwas deutlichere Krystalle, nämlich kleine rhombische Tafeln, gewöhnlich nicht sehr scharf ausgebildet und parallel den vier Seiten des Rhombus gestreift. Das Salz muss sofort abfiltrirt (vergl. S. 131) und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Es ist wasserfrei und hinterlässt beim Glühen die berechnete Menge Chromoxyd. Jedoch geschieht die Zersetzung unter einer Feuererscheinung, welche indessen nicht sehr heftig ist, und bei hinlänglicher Vorsicht keinen Verlust veranlasst.

0,2545 Grm. lieferten beim Glühen 0,1346 Grm. Cr_2O_3.

0,3843 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1916 Grm. Ag Cl.

	Rechnung.	Gefunden.
4 Cr	36,27	36,20
2 Cl	12,26	12,33

Chloropurpureochromoxalat, $Cl_2.[Cr_2, 10\,NH_3].(C_2\,O_4)_2$.

Aus der kalt bereiteten Auflösung des Chlorochlorids scheidet oxalsaures Ammoniak beim Stehen (im Dunkeln) und besonders beim Umrühren fast alles Chrom als Chloropurpureooxalat aus. Das Salz bildet fast ausschliesslich rechtwinkelige Prismen von der Farbennüance des Chlorochlorids, und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In lufttrocknem Zustande wasserfrei.

0,2430 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,0718 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.	Gefunden.
Cr_2	20,11	20,27

Chloropurpureochromferrocyanid,
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . Fe\,Cy_6, 4\,H_2O$.

Die kalt bereitete Auflösung des Chlorochlorids wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt; bei vorsichtigem Zusatz von Weingeist wird dagegen beim Stehen das Ferrocyanid erhalten, aber da Ferrocyankalium selbst so leicht durch Weingeist gefällt wird, habe ich vorgezogen, zur Darstellung Ferrocyanwasserstoffsäure in Ueberschuss zu verwenden und Weingeist hinzuzufügen, so lange der erzeugte Niederschlag sich beim Umrühren noch leicht auflöst. Sobald sich die Krystalle abgeschieden haben, giesst man zweckmässig die überstehende Flüssigkeit ab, weil sie sich sehr bald zu zersetzen anfängt und dabei trübt. Doch kann sie zur weiteren Krystallisation 24 Stunden im Dunkeln hingestellt werden; sie erscheint dann zwar etwas trübe, die abgeschiedenen Krystalle werden aber leicht rein erhalten durch wiederholtes Decantiren mit einem Gemenge von gleichen Volumen Wasser und Weingeist von 93°, mit welchem das Salz unverändert gewaschen werden kann. Die Krystalle sind gelbroth, fast von der Nüance der Roseokobaltsalze, und schön glänzend, aber fast immer sehr schlecht ausgebildet. Unter dem Mikroskop erscheinen sie gezahnt und spiessig und erinnern auffällig an die Form der Spiess- und Pfeilspitzen des Steinalters. — Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl. Bei 100° verliert es dagegen alles Wasser und wird dabei schön und rein dunkelbraun, aber behält den Glanz. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwierig. Wird es mit Kieselflusssäure übergossen, so verändert es sich sehr bald in das Chlorofluorsilicat, dessen Winkel ich auch hier sehr nahe bei 74° und 106° fand. Mit verdünnter Eisenchloridlösung bildet sich sofort Berlinerblau. Hiermit ist das Salz qualitativ als ein Ferrocyanid von Chloropurpureochrom bestimmt.

0,3552 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,0408 Grm. und hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,1312 Grm. Chrom- und Eisenoxyd, welches, mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, beim Behandeln mit Wasser ein in Salzsäure leicht lösliches Eisen-

oxyd(hydrat?) zurückliess, das nach Fällen mit Ammoniak u. s. w. 0,0491 Grm. Fe_2O_3 lieferte.

0,2509 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) verloren bei 100° 0,0285 Grm. Wasser und gaben beim Glühen 0,0923 Grm. Chrom- und Eisenoxyd und hierin, wie oben, 0,0342 Grm. Fe_2O_3.

0,4215 Grm. (2. Präparat, lufttrocken) wurden mit Salpeter und Soda geschmolzen und lieferten 0,1942 Grm. AgCl und, wie oben, 0,0570 Grm. Fe_2O_3.

0,3721 Grm. (desgl.) lieferten, wie oben, 0,1686 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.			
$Cr_2O_3 + {}^1/_2Fe_2O_3$	36,98	36,93	36,79	—	—
Fe	8,89	9,67	9,54	9,21	—
2 Cl	11,27	—	—	11,41	11,21
$4H_2O$	11,48	11,49	11,36	—	—

Dass die Eisenbestimmungen zu hoch ausgefallen sind, hat sicherlich darin seinen Grund, dass das angewandte geglühte kohlensaure Natron, worauf ich zu spät aufmerksam wurde, eine Spur Thonerde enthielt.

Durch die hier beschriebene Reihe Verbindungen (mit Ausnahme des Pentasulfids und des Ferrocyanids, welche ich schon oben, S. 136 u. 144, besprochen habe) ist eine Analogie zwischen Chrom und Kobalt nachgewiesen, wie sie kaum grösser zwischen irgend zwei Metallen bekannt ist, eine Analogie, welche nach den sonst bekannten Verbindungen dieser Elemente kaum zu erwarten war.

Indem ich diese erste Abtheilung meiner Untersuchungen über die Chromammoniakverbindungen schliesse, kann ich nicht umhin, Hrn. Cand. O. Christensen für den Eifer und die Bereitwilligkeit zu danken, womit er mir bei der, besonders anfangs, mühsamen Darstellung des Rohmaterials behülflich war.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juni 1879.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-laboratorium zu Breslau;

von

Professor V. von Richter.

1. Ueber die Constitution der Desoxalsäure;

von Joseph Klein.

Im Jahre 1861 erhielt Löwig durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther eine krystallinische Substanz, $C_{11}H_{18}O_8$, welche er als Triäthyläther der dreibasischen Desoxalsäure, $C_5H_6O_8$, erkannte.[1]) Es war das der erste, isolirt gebliebene Fall des directen synthetischen Aufbaues einer höheren organischen Säure durch Reduction von Oxalsäure. Durch Verseifen des Aethers mit Kalilauge erhielt er, unter Abspaltung von Alkohol, ein Kalisalz, aus welchem durch Fällen mit Bleinitrat das Bleisalz und dann mittelst Schwefelwasserstoff die freie Desoxalsäure gewonnen wurde; dieselbe besass, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_5H_6O_8$. Aus der freien Säure wurde durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat das Kaliumsalz und dann durch Fällung mit Metallsalzen das Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalz dargestellt. Diese Salze hatten, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

$$3\,KO\,.\,C_{10}H_3O_{13} = C_5H_3K_3O_8$$
$$3\,CaO\,.\,C_{10}H_3O_{13} + 2\,aq = (C_5H_3O_8)_2Ca_3 + H_2O$$
$$3\,PbO\,.\,C_{10}H_3O_{13} + aq = (C_5H_3O_8)_2Pb_3 + {}^1/_2\,H_2O$$
$$3\,BaO\,.\,C_{10}H_3O_8 = (C_5H_3O_8)_2Ba_3$$
$$3\,AgO\,.\,C_{10}H_3O_8 = C_5H_3Ag_3O_8.$$

Durch directe Zerlegung der Desoxalsäure mit Barytwasser erhielt Löwig ein Bariumsalz, welches sich mit dem aus der freien Säure dargestellten identisch erwies. Ferner fand Löwig, dass die Desoxalsäure durch Erhitzen ihres Aethers mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° in Trauben-

---

[1]) Dies. Journ. **83**, 139, und **84**, 1.

säure und Kohlensäure gespaltet wird; er fasst daher die Desoxalsäure als Traubencarbonsäure auf.

Diesen durch zahlreiche, völlig übereinstimmende Analysen belegten Angaben von Löwig trat 1870 H. Brunner entgegen, der durchaus abweichende Resultate anführt.[1]) Nach Brunner besitzt der aus Oxalsäureäther durch Natriumamalgam entstehende Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_9 = C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$. Durch Kochen desselben mit Barytwasser erhält er das Bariumsalz, $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$, aus welchem durch Ammoniumcarbonat das Ammoniumsalz $C_6H_5(NH_4)_3O_9 + H_2O$ gewonnen wurde; letzteres soll mit Bleizucker und Silbernitrat die Salze

$$C_6H_4Pb_2O_9 + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_4Ag_4O_9 + H_2O$$

geben! Hierbei fehlen alle Angaben, wie die Salze getrocknet waren, sowie überhaupt alle analytischen Daten. Die in diesen Salzen enthaltene Säure $C_6H_8O_9$ fasst Brunner als eine dreibasische Dioxysäure auf und stellt für sie eine aller Analogien entbehrende Structurformel auf; zugleich lässt er sie aber auch als eine Trioxytricarbonsäure gelten (a. a. O. S. 978). Er erklärt ihre Bildung durch eine Condensation der zuerst durch Reduction der Oxalsäure entstandenen Glyoxylsäure, nach der schematischen Gleichung:

$$3C_2H_2O_3 + H_2 = C_6H_8O_9.$$

Es gelang ihm nicht, die freie Säure $C_6H_8O_9$ darzustellen, da sie beim Eindampfen ihrer Lösung in Traubensäure und Glyoxylsäure zerfallen soll:

$$C_6H_8O_9 = C_4H_6O_6 + C_2H_2O_3.$$

Eine Erklärung seiner, von denen Löwig's, durchaus abweichenden Resultate findet Brunner bei der Darstellung eines sauren Kaliumsalzes. Danach soll die angeblich primär gebildete und in dem Aether enthaltene Säure $C_6H_8O_9$ beim Verseifen des Aethers mit Kalilauge, wie dies Löwig ausführte, in die Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure gespalten werden:

$$2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2.$$

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 3, 974.

Diese Spaltung sei Löwig entgangen und habe er die Salze nicht der ursprünglichen Säure $C_6H_8O_9$, sondern der Säure $C_5H_6O_8$ untersucht. Eine Stütze für diese Ansicht findet Brunner darin, dass er die Säure $C_5H_6O_8$ durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure nicht in Traubensäure überführen konnte; nur durch Spaltung des primären Desoxaläthers könne, wie es Löwig ausgeführt, Traubensäure erhalten werden.

Diese durchaus widersprechenden Angaben liessen eine erneuerte Untersuchung der Desoxalsäure wünschenswerth erscheinen.

Die nachfolgenden Untersuchungen waren schon seit mehreren Monaten abgeschlossen, als vor Kurzem eine zweite Abhandlung von Brunner erschien.[1]) In derselben hält er seine früheren Angaben im Wesentlichen aufrecht, behauptet die Existenz der Säure $C_6H_8O_9$ und giebt ihr dieselbe Structurformel. Er scheint aber gefunden zu haben, dass die Säure $C_5H_6O_8$, entgegen seiner ersten Angabe, doch in Traubensäure und CO_2 spaltbar sei.

Darstellung des Desoxalsäureäthers. Dieselbe geschah genau nach dem von Löwig angegebenen Verfahren. Der Oxalsäurediäthyläther wurde nach der vorzüglichen Methode von Wislicenus gewonnen und siedete bei 185°. Das Natriumamalgam wurde durch Eintragen von 30 Thln. Natrium in 1000 Thle. Quecksilber dargestellt. Gleiche Volume des breiigen Amalgams und des Oxalsäureäthers wurden in hohen Stöpselcylindern geschüttelt, bis eine gleichmässige Zertheilung der Masse bewirkt, und die Einwirkung beendet ist. Jede Temperaturerhöhung muss durch wiederholtes Abkühlen der Cylinder möglichst vermieden werden, da sonst Bräunung eintritt und die Ausbeute eine geringere wird. Das breiige Product wird dann mit Aether ausgeschüttelt, und die gelb bis bräunlich gefärbte ätherische Lösung mit wenig Wasser versetzt und stark geschüttelt, bis sie völlig farblos geworden. Die klare Lösung wird von

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 5.

der durch das Wasser abgeschiedenen schmierigen Masse getrennt, im Wasserbade abdestillirt und der Krystallisation überlassen; die Krystalle vom flüssig bleibenden Theil (isomerer Desoxalsäureäther) getrennt, zwischen Papier abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt.

Der so gewonnene krystallinische Desoxalsäureäther besass alle von Löwig angegebenen Eigenschaften und schmolz bei 85°. Nach Hrn. Dr. Schumacher, welcher die krystallographische Untersuchung übernommen, sind die Krystalle triklin mit den Axenneigungen:

$$\alpha = 84^0\,27'$$
$$\beta = 90^0\,32'\,24''$$
$$\gamma = 90^0\,\;5'\,48''$$

und dem Axenverhältniss $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}421660 : 1 : 0{,}757002$.

Die ausführliche krystallographische und optische Untersuchung des Desoxalsäureäthers, wie auch der aus ihm entstehenden Traubensäure, welche interessante Verhältnisse darbietet, wird Hr. Dr. Schumacher demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen.

Die Zusammensetzung des Desoxalsäureäthers ist nach Löwig

$C_{11}H_{18}O_8$ mit 47,48% C und 6,47% H,

nach Brunner

$C_{12}H_{20}O_9$ mit 46,75% C und 6,49% H.

In fünf sehr nahe übereinstimmenden Analysen fand Löwig im Durchschnitt 47,36% C und 6,7% H. Da bei dem geringen Procentunterschiede zwischen beiden Formeln wiederholte Analysen keine sichere Entscheidung geben konnten, so war es geboten, andere Derivate mit grösseren Procentdifferenzen zu untersuchen und womöglich die freie Säure unter Bedingungen darzustellen, bei denen die Annahme einer Zersetzung ausgeschlossen war.

Salze der Desoxalsäure. Löwig stellte die Salze der Desoxalsäure meist aus der freien Säure dar, welche er durch Zersetzen des Aethers mit Kalilauge gewann. Nach Brunner soll hierbei die Säure $C_6H_8O_9$ in die Säure $C_5H_6O_8$ zerlegt werden (l. c.); dagegen will Brunner durch

Kochen des Aethers mit Barytwasser das Salz $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$ erhalten haben. Es wurde daher das Barium- und Calciumsalz in derselben Weise darstellt.

Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde zu der wässrigen Lösung des Desoxalsäureäthers (je 5 Grm.) allmählich Barytwasser unter Erwärmen zugefügt. Anfangs tritt keine Fällung ein, obgleich sehr bald Alkoholgeruch wahrnehmbar wird; später entstand ein weisser voluminöser Niederschlag. Als die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirte, wurde sie einige Minuten zum Kochen erhitzt und dann, um Bariumhydrat und Bariumcarbonat zu binden, mit sehr verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat durch Schwefelsäure keine Trübung mehr entstand, stellt getrocknet ein weisses amorphes Pulver dar, das in Wasser ganz unlöslich ist. Zur Analyse wurde dasselbe bei 110° getrocknet und der Bariumgehalt durch Glühen des Salzes im Platintiegel, Befeuchten mit Ammoniumcarbonat etc. bestimmt:

1) 0,9920 Grm. gaben 0,7345 Grm. $BaCO_3$ = 57,47 % BaO.
2) 0,9925 „ „ 0,7323 „ „ = 57,3 „ „
3) 0,9860 „ „ 0,7280 „ „ = 57,32 „ „

Die Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$ verlangt 57,72 % BaO.
„ „ $C_6H_4Ba_2O_9$ „ 62,19 „ „

Demnach bestätigen die Analysen die von Löwig angegebene Zusammensetzung. Nimmt man aber an, dass das bei 110° getrocknete Bariumsalz (auf 120° erhitzt, erleidet es keine Veränderung) noch Krystallwasser enthält, so wäre die von Brunner gegebene Formel $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$ mit 56,04 % BaO allenfalls noch zu berücksichtigen. Es war daher noch ein weiterer Beweis zu bringen, und wurde dazu die Einwirkung von Baryt auf Desoxalsäureäther quantitativ untersucht.

5 Grm. des ganz reinen und zerrieben über Schwefelsäure getrockneten Aethers wurden mit titrirter Barytwasserlösung, von der 1 Ccm. 0,0369 Grm. $Ba(OH)_2$ enthielt, zerlegt. Nach Zusatz von 130 Ccm. zeigte die Flüssigkeit deutlich alkalische Reaction; um vollständiger Umsetzung gewiss zu sein, wurden jedoch noch 20 Ccm. zugefügt und

erst dann mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag wurde auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, völlig ausgewaschen und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es ergaben sich 7,138 Grm. des Bariumsalzes. Den Formeln $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ und $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$ entsprechend sind zur Zersetzung des Desoxalsäureäthers 125 Ccm. der Barytlösung nöthig, und mussten 7,131 Grm. des Bariumsalzes resultiren; während zur Ueberführung von 5 Grm. des Körpers $C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$ in $C_6H_4Ba_2O_9$ (nach Brunner) 150 Ccm. des angewandten Barytwassers erforderlich gewesen wären und vom Salz $C_6H_4Ba_2O_9$ 8,02 Grm., vom Salz $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$ aber 8,8 Grm. hätten resultiren müssen.

Dieser quantitative Versuch entscheidet somit definitiv über die Zusammensetzung des Bariumsalzes und des Desoxalsäureäthers. Es wurde sodann noch der Wassergehalt des lufttrocknen Bariumsalzes bestimmt. 2,5265 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 110° 0,1200 Grm. Wasser = 4,74 % H_2O; der Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3 + 2H_2O$ entsprechen 4,3 % Wasser.

Das Calciumsalz wurde in gleicher Weise wie das Bariumsalz durch Zersetzen von Desoxalsäureäther mit Kalkwasser dargestellt und als ein weisses, amorphes Pulver erhalten. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

1) 0,4055 Grm. gaben 0,2455 Grm. $CaCO_3$ = 33,75 % CaO.
2) 0,4137 „ „ 0,2500 „ „ = 33,62 „ „

Die Formel $(C_5H_3O_8)_2Ca_3$ verlangt 33,46 % CaO. Löwig fand in dem bei 100° getrockneten Calciumsalz noch 1 Mol. Wasser.

Die Untersuchung des Barium- und Calciumsalzes widerlegt mithin vollständig die Annahme, dass durch Verseifen des Desoxalsäureäthers mit Kalilauge eine Zersetzung der primitiven Säure erfolgt; beide Salze sind mit dem von Löwig aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit Chlorcalcium und Chlorbarium erhaltenen identisch.

Freie Desoxalsäure. Obgleich die gefundenen Thatsachen die Annahme einer Zersetzung der primitiven Säure

nicht zulassen, so erschien es immerhin erwünscht, um den Kreis der Beweise zu schliessen, die Säure direct aus dem Bariumsalz darzustellen. Diese Darstellung bot anfangs Schwierigkeiten dar, die viel Material kosteten, da die geringste Menge Schwefelsäure oder basischen Salzes eine Zersetzung der Säure beim Eindampfen ihrer Lösung bewirkt. Es empfahl sich folgendes Verfahren. Das ganz reine, bei 110° getrocknete Bariumsalz wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann noch einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, um in Lösung gehendes saures Salz zu zerlegen, und dann mit einigen Tropfen Barytwasser ausgefällt, bis die von Bariumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit weder von Bariumchlorid, noch Schwefelsäure getrübt wird. Die von Bariumsulfat abfiltrirte Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei ist es nöthig, die Temperatur nicht über 45° steigen zu lassen, da sonst eine Zersetzung eintritt, angezeigt durch aufsteigende Gasbläschen. Der zur Syrupconsistenz eingedunstete Rückstand wird im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Hat man zu weit eingedunstet, so krystallisirt die Säure auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht aus; stellt man die Schale an die Luft, so wird die Masse sehr bald krystallinisch, zerfliesst aber wieder nach einiger Zeit. Es zeigt dieses Verhalten, dass die Säure im festen Zustande Krystallwasser enthält. Dieselbe wurde so als eine feste, krystallinische Masse, ohne alle Mutterlauge erhalten; zerrieben bildet sie ein weisses Pulver. Sie ist sehr hygroskopisch und zerfliesst schnell an der Luft. Zur Analyse wurde die längere Zeit über Schwefelsäure gelegene, gepulverte Substanz angewandt, und ihrer Hygroskopicität wegen in geschlossenen Gefässen gewogen; das Mischen der Substanz mit Kupferoxyd geschah in der Verbrennungsröhre.

0,4600 Grm. Säure gaben 0,4705 Grm. CO_2 = 27,9 % C und
0,1625 „ H_2O = 3,92 % H.

0,6647 Grm. Säure gaben 0,6880 „ CO_2 = 28,21 „ C und
0,2330 „ H_2O = 3,89 „ H.

3) 0,4878 Grm. Säure gaben 0,5040 „ CO_2 = 28,17 „ C und
0,1720 „ „ = 3,91 „ C.

Die Formel $C_5H_6O_8$ erfordert 30,93 % C und 3,09 % H.
„ „ $C_5H_6O_8 + H_2O$ erfordert 28,30 % C und 3,77 % H.
„ „ $C_6H_8O_9$ erfordert 32,14 % C und 3,57 % H.

Demnach besitzt die über Schwefelsäure getrocknete Desoxalsäure die Zusammensetzung $C_5H_6O_8 + H_2O$ und enthält 1 Mol. Krystallwasser, was auch aus dem oben erwähnten Verhalten der Säure hervorgeht. Trotz vielfacher Versuche mit Säuren wiederholter Darstellungen gelang es nicht, die Säure vom Krystallwasser zu befreien. Schon bei 60° tritt nach einiger Zeit Bräunung unter Erweichen der Substanz ein; bei höherer Temperatur findet stets unter starkem Aufblähen Zersetzung statt. Löwig giebt an, dass seine Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ bei 100° getrocknet werden kann. Das abweichende Ergebniss erklärt sich vielleicht daraus, dass Löwig die Säure aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff gewann, während bei der Darstellung der Säure aus dem Bariumsalz immerhin Spuren von Schwefelsäure die leichtere Zersetzbarkeit verursachen konnten. Nach Brunner wird die aus dem Bariumsalz abgeschiedene Säure schon beim Eindampfen der Lösung zersetzt.

Um den evidenten Beweis zu liefern, dass die Säure beim Eindunsten (bei 40°) keine Zersetzung erleidet, wurde aus der krystallisirten Säure das Bariumsalz mittelst Barytwasser etc. regenerirt und dasselbe identisch mit dem aus dem Desoxalsäureäther erhaltenen gefunden. Bei der Analyse des bei 110° getrockneten Salzes gaben:

0,8665 Grm. 0,6400 Grm. $BaCO_3$ = 57,35 % BaO,
0,5265 „ 0,3888 „ „ = 57,30 „ „
entsprechend der Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$, mit 57,72 % BaO.

Constitution der Desoxalsäure. Nachdem der Desoxalsäureäther als $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ und die freie Säure als Tricarbonsäure erkannt war, war noch die Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen festzustellen. Es wurde dazu die Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Salpeterschwefelsäure und Aethyljodid untersucht.

Einwirkung von Acetylchlorid. 1 Mol. des Aethers (5 Grm.) wurden mit etwas mehr als 2 Mol. Acetylchlorid

($2^1/_2$ Grm.) in offenen Kölbchen im Wasserbade erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäure beendet war. Durch Waschen des Productes mit Wasser und Natriumcarbonat wurde ein in der Kälte dickflüssiges Oel von intensiv bitterem Geschmack erhalten, das selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte. Der Körper ist nicht hygroskopisch und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 120°. Durch Verseifen mit Kalilauge etc. wurde sein Acetylgehalt qualitativ nachgewiesen. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben:

1) 0,3140 Grm. Substanz 0,5580 Grm. CO_2 = 48,06 % C
und 0,1975 „ H_2O = 6,56 „ H.
2) 0,3125 Grm. Substanz 0,5484 „ CO_2 = 47,86 „ C
und 0,1760 „ H_2O = 6,49 „ H.
3) 0,2700 Grm. Substanz 0,4745 „ CO_2 = 47,90 „ C
und 0,1540 „ H_2O = 6,38 „ H.

Die Formel $C_{11}H_{17}(C_2H_3O)O_8$ erfordert 48,75 % C und 6,25 % H.
„ „ $C_{11}H_{16}(C_2H_3O)_2O_8$ „ 49,72 „ C und 6,08 „ H.

Demnach war die Substanz noch nicht ganz reiner Monoacetyläther. Durch Erhitzen des gleichen Reactionsgemenges in zugeschmolzenem Rohre auf 120° wurde ein Product erhalten, dessen Analyse ganz mit obigen übereinstimmende Resultate ergab. Brunner erhielt durch Erhitzen von 1 Mol. Desoxalsäureäther mit 3 Mol. Acetylchlorid auf 100° im zugeschmolzenen Rohre ein Product mit 49,0 % C und 6,36 % H, dem er die Zusammensetzung

$$C_6H_3(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3O_9$$

mit 48,98 % C und 6,12 % H zuschreibt.[1])

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. 5 Grm. Desoxalsäureäther wurden mit 8 Grm. Essigsäureanhydrid (mehr als 4 Mol.) im zugeschmolzenen Rohre auf 100° während 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar. Das Product wurde wie die Monoacetylverbindung gereinigt, und zeigte ganz gleiche Eigenschaften. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet und im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 543.

1) 0,3965 Grm. gaben 0,7260 Grm. CO_2 = 49,93 % C
und 0,2250 „ H_2O = 6,30 „ H.
2) 0,3508 Grm. gaben 0,6404 „ CO_2 = 49,78 „ C
und 0,2042 „ H_2O = 6,46 „ H.

Die Formel $C_{11}H_{16}(C_2H_3O)_2O_8$ erfordert 49,72 % C und 6,08 % H.

Der Körper war demnach das Diacetylderivat.

Einwirkung von Benzoylchlorid. 5 Grm. Desoxalsäureäther wurden mit 5 Grm. Benzoylchlorid (über 2 Mol.) zusammengebracht; die Krystalle lösen sich sogleich auf, die HCl-Entwicklung tritt aber erst bei gelindem Erwärmen ein. Die Einwirkung wurde im offenen Kölbchen im Wasserbade beendet. Das Product, mit Wasser und Natriumcarbonat gewaschen, wurde einige Stunden auf 100° erhitzt, um die gebildete Benzoësäure vollständig auszutreiben. Der erhaltene Körper schmeckt sehr bitter, ist dem Acetylderivat ganz ähnlich, zersetzt sich erst über 140° und erstarrt nicht selbst nach monatelangem Stehen. Die Analyse erwies den Körper als Monobenzoylderivat.

1) 0,3770 Grm. gaben 0,7735 Grm. CO_2 = 55,95 % C
und 0,1900 „ H_2O = 5,60 „ H.
2) 0,2340 Grm. gaben 0,4800 „ CO_2 = 55,90 „ C
und 0,1205 „ H_2O = 5,73 „ H.

Die Formel $C_{11}H_{17}(C_7H_5O)O_8$ erfordert 56,5 % C und 5,7 % H.

Zur Darstellung der Dibenzoylverbindung wurden 5 Grm. des Monobenzoyläthers mit 4 Grm. Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohre anfangs auf 120° während zehn Stunden, dann noch auf 140° und auf 160° erhitzt, bis beim Oeffnen des Rohres kein Druck mehr wahrnehmbar war. Das Product war etwas gefärbt, wurde wie das Monobenzoylderivat gereinigt, und zeigte ganz gleiche Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur sehr zähe und nicht fliessend, wird es beim Erwärmen dünnflüssig. Im Sauerstoffstrom und Platinschiffchen verbrannt gaben:

1) 0,2865 Grm. Substanz 0,6464 Grm. CO_2 = 61,25 % C
und 0,1468 „ H_2O = 5,69 „ H.
2) 0,2640 Grm. Substanz 0,5936 „ CO_2 = 61,32 „ C
und 0,1361 „ H_2O = 5,73 „ H.

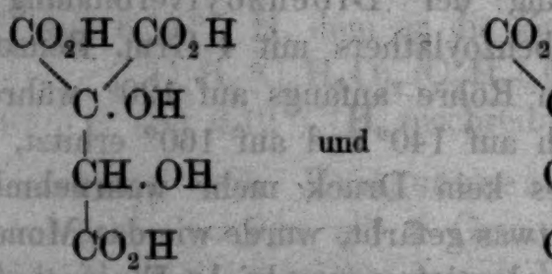
Die Formel $C_{11}H_{16}(C_7H_5O)_2O_8$ erfordert 61,73 % C und 5,35 % H.

Es folgt hieraus, dass sich nicht mehr als zwei Säureradicale in den Desoxalsäureäther einführen lassen und die Säure nur zwei Hydroxylgruppen enthält; die Brunner'sche Formel $C_3H_2(OH)_3(CO_2H)_3$ ist daher ausgeschlossen.

Bekanntlich bilden, wie Henry gezeigt, die meisten Oxysäuren (ihre Ester), ähnlich den mehrwerthigen Alkoholen, durch Einwirkung von Salpetersäure in Wasser meist unlösliche Salpetersäureester. Aehnliche Derivate konnten daher auch aus dem Desoxalsäureester erwartet werden; es gelang aber nicht, dieselben zu gewinnen. Der Ester löst sich in concentrirter Salpetersäure unverändert auf; obgleich aber unter den verschiedensten Bedingungen (mit rauchender Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure, in der Kälte und beim Erwärmen) operirt wurde, konnte doch beim Verdünnen mit Wasser keine unlösliche Substanz erhalten werden.

Desgleichen führten verschiedene Versuche, durch Einführung von Alkoholradicalen mittelst Natrium und Aethyljodid in den Desoxalsäureester flüchtige, verdampfbare Derivate zu gewinnen, zu keinen fassbaren Resultaten.

Umwandlung der Desoxalsäure in Traubensäure. Da die Desoxalsäure, wie oben nachgewiesen, eine Dioxytricarbonsäure darstellt, so kann ihre Structur nur in den Formeln



Ausdruck finden. Die von Löwig gefundene Thatsache, dass neben dem festen Desoxalsäureäther noch ein flüssiger isomerer entsteht, könnte vielleicht durch diese Formeln gedeutet werden; wahrscheinlicher sind aber beide Aether nur physikalisch isomer.

Die aus dem festen Aether resultirende Säure besitzt unzweifelhaft die erstere Structurformel, da sie durch Abspaltung von CO_2 eine Dioxysäure, und zwar Trauben-

säure, bildet. Löwig erzielte diese Spaltung durch Kochen des festen Desoxalsäureäthers mit verdünnter Schwefelsäure. Es erübrigte noch, die Spaltung der freien, aus dem Bariumsalz dargestellten Säure zu untersuchen, welche nach Brunner in Traubensäure und Glyoxylsäure zerfallen soll. Wie schon oben erwähnt, erleidet diese Säure beim Eindampfen ihrer Lösung über 45° eine Zersetzung unter Entwicklung von Gasbläschen; dieses Gas, welches beim Kochen sich reichlich entwickelt, erwies sich als reine Kohlensäure; in Barytwasser geleitet, gab es sofort einen weissen Niederschlag von Bariumcarbonat. In dem durch längeres Kochen zersetzten Rückstand konnte ausser Traubensäure keine „Glyoxylsäure" nachgewiesen werden.

Um noch den schlagenden Nachweis zu liefern, dass die Desoxalsäure direct in Traubensäure und CO_2 zerfällt, wurde die entwickelte CO_2-Menge quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Mengen des reinen Desoxalsäureäthers in einem geeignet construirten Apparat zuerst mit wenig Kalilauge verseift und nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure so lange wiederholt gekocht, bis keine Kohlensäure mehr entwich; letztere wurde völlig getrocknet und, von Alkoholdämpfen befreit, in einem Kaliapparat aufgefangen. Ein mit Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln ausgeführter Versuch ergab, dass 2,4460 Grm. Desoxalsäureäther 0,3880 Grm. $CO_2 = 15{,}86\,\%$ CO_2 liefern. Berechnet werden für die Entwicklung von 1 Mol. CO_2 aus der Verbindung $C_{11}H_{18}O_8$ 15,82 % CO_2.

Zur näheren Untersuchung der bei der Zersetzung entstehenden Traubensäure wurde eine grössere Menge derselben durch Kochen der aus dem Bariumsalz gewonnenen krystallisirten Desoxalsäure mit etwas Salzsäure dargestellt und in schön ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Diese synthetische Traubensäure erwies sich allen chemischen Eigenschaften nach mit der natürlichen identisch. Sie verwittert langsam in trockner Luft, schneller über Schwefelsäure und schmilzt genau gleich der natürlichen Traubensäure bei 204° unter Zersetzung. Gegen Chlorcalciumlösung und Gypswasser zeigte sie das gleiche Verhalten. Mehrere

Krystallwasserbestimmungen bei 100° und Elementaranalysen gaben genau stimmende Zahlen. Dennoch ist das krystallographische Verhalten dieser künstlichen Traubensäure durchaus verschieden von dem der natürlichen, wie es zuletzt von Groth beschrieben worden — obgleich der äussere Habitus beider sehr ähnlich ist. Hr. Dr. Schumacher hat nun eine eingehende krystallographische und optische Untersuchung derselben ausgeführt, welche demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie erscheinen wird. Danach sind die Krystalle triklin mit dem Axenverhältniss

$$\breve{a} : \bar{b} ; \dot{c} = 0{,}838881 : 1 : 0{,}793953$$

und den Axenwinkeln

$$\alpha = 96^0\,51'\,16''$$
$$\beta = 108^0\,35'\,10''$$
$$\gamma = 50^0\;5'\;8''$$

Bei der krystallographischen Verschiedenheit der synthetischen Traubensäure erschien die Spaltung derselben in Rechts- und Linksweinsäure von Interesse, doch musste davon vorläufig wegen Mangel an Material Abstand genommen werden.

Reduction der Desoxalsäure. Durch Reduction der zwei Hydroxylgruppen der Desoxalsäure $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$ konnte man erwarten, die ihr zu Grunde liegende Tricarbonsäure $C_2H_3(CO_2H)_3$ zu gewinnen. Es wurde dazu freie Desoxalsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,66 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr auf 120° während 8 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck durch Kohlensäureentwicklung; freies Jod war nur in geringer Menge ausgeschieden. Nach Zerstörung der HJ-Säure mittelst Chlorwasser wurde in Lösung nur Traubensäure mit dem Schmelzpunkt 204° erhalten. Die Desoxalsäure hatte somit nur CO_2 abgespalten, ohne Reduction zu erleiden.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Desoxalsäure mit HJ-Säure auf 160° während 12 Stunden erhitzt. Es hatte sich viel Jod ausgeschieden, und fand starker Druck statt. Die von Jod und Jodwasserstoff befreite Lösung

wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher indessen nur einen geringen Rückstand hinterliess. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte eine Säure aus, die sich als Bernsteinsäure erwies.

Die Reduction der Desoxalsäure findet somit nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure statt.

---

2. Zur Darstellung von Nitrofettsäuren;

von J. Lewkowitsch.

Die Darstellung der Nitrofettsäuren ist schon lange das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen. Obgleich aber eine Reihe von Angaben vorliegt, so erscheint doch durch keine derselben die Existenz einer Nitrofettsäure sicher festgestellt.

Der nächstliegende Weg zu ihrer Gewinnung — die Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren — ist nur von Dessaigne[1]) und Wirz[2]) mit angeblichem Erfolg betreten worden. Ersterer erhielt durch längeres Erhitzen von Valeriansäure mit gewöhnlicher Salpetersäure eine krystallinische Substanz, die er für Nitrovaleriansäure oder Nitroangelicasäure ansieht; letzterer will aus den Säuren des Cocosnussöls ein Gemenge von Nitrocapronsäure und Nitrocaprinsäure erhalten haben. Alle anderen Forscher, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten[3]), geben übereinstimmend an, dass die Fettsäuren und Oelsäuren durch Salpetersäure zu niedrigeren Fettsäuren und zu zweibasischen Säuren (Korksäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure) oxydirt werden.

Einen günstigeren Erfolg ergab scheinbar die Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone. Chancel[4]) erhielt durch Erwärmen von Butyron mit gewöhnlicher Salpetersäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **79**, 374.

[2]) Daselbst **104**, 294.

[3]) Vgl. namentl. Wirz, das., Redtenbacher, das. **59**, 44, und Erlenmeyer, das. **180**, 210.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 295.

eine ölige Flüssigkeit, die er für Nitrobuttersäure, später[1]) für Nitropropionsäure ausgiebt. Brazier und Gossleth[2]) wollen aus Capron Nitrovaleriansäure als eine ölige Flüssigkeit erhalten haben. Kurz[3]) bestätigt die Bildung von Nitropropionsäure aus Butyron; seine Angaben weichen aber von denen Chancel's etwas ab. Noch positiver sind die Angaben von E. Schmidt.[4]) Aus Butyron soll Nitropropionsäure, aus Valeron Nitrobuttersäure, aus Capron Nitrovaleriansäure entstehen; erstere beiden Säuren wurden als Oele beschrieben, letztere als eine krystallinische Substanz, die mit dem von Dessaigne aus Valeriansäure erhaltenen Körper identisch ist. Seitdem aber in neuester Zeit Chancel gefunden hat[5]), dass seine aus Butyron entstehende vermeintliche Nitropropionsäure $C_3H_5(NO_2)O_2$ Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ darstellt, müssen auch die Angaben von Kurz und E. Schmidt eine ähnliche Deutung finden.

Es sei noch angeführt, dass Kolbe[6]) die Einwirkung von Salpetersäure auf Malonsäure $CH_2(CO_2H_2)_2$ untersuchte, in der Erwartung, Nitroessigsäure zu erhalten, aber zu keinem Resultate gelangte.

Die einzige sicher festgestellte Nitrofettsäure ist die von Kullhem[7]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kampfersäuremutterlaugen dargestellte, sogenannte Dinitroheptylsäure (Dinitrocapronsäure), aus welcher Kachler[8]) die Mononitroheptylsäure gewann und sie als eine Nitrocapronsäure erkannte.

Zur Nitrirung der Fettsäuren. Obgleich die Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren nicht zu dem gewünschten Resultate zu führen versprach, so erschien es

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **64**, 331.
[2]) Das. **75**, 262.
[3]) Das. **161**, 208.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 598.
[5]) Compt. rend. **86**, 1405.
[6]) Dies. Journ. [2] **5**, 428.
[7]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 231.
[8]) Das. **191**, 155.

doch angezeigt, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen, da eine genaue Durchsicht aller früheren Angaben zeigte, dass die zur Nitrirung gegenwärtig als wesentlich erkannten Bedingungen nicht eingehalten worden sind. Die Fettsäuren wurden meist mit gewöhnlicher Salpetersäure längere Zeit gekocht, wobei die eventuell gebildeten Nitrofettsäuren leicht zerstört werden konnten. Es war daher geboten, die Einwirkung von Salpetersäure unter Bedingungen vorzunehmen, die eine Oxydation möglichst ausschlossen. Die Versuche wurden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,483 und 1,550, ferner mit einem Gemenge dieser Säuren mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845) bei gewöhnlicher Temperatur und bei schwachem Erwärmen ausgeführt; sie beschränkten sich auf Capronsäure und Stearinsäure. Die angewandte Capronsäure war Gährungscapronsäure, welche constant bei 199—201° siedete. In Salpetersäure (spec. Gew. 1,483) und im Gemenge dieser Säure mit Schwefelsäure löst sich die Capronsäure unverändert auf. Es wurde dann das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt, bis Kohlensäureentwicklung eintrat, und das Product in Eiswasser gegossen. Die hierbei abgeschiedene Capronsäure erwies sich als stickstofffrei. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Es hinterblieb eine geringe Menge unveränderter Capronsäure, während aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten reine Oxalsäure auskrystallisirte. Das gleiche Resultat wurde auch bei längerem Erwärmen der Mischung, bis Nitrodämpfe auftraten, erhalten.

Es wurde dann concentrirteste Salpetersäure (spec. Gew. 1,550) angewandt, aber mit demselben Erfolge; in dem Gemenge mit Schwefelsäure findet beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen bei der Stearinsäure. Dieselbe löst sich in concentrirter Salpeterschwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und starker Kohlensäureentwicklung. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten unveränderte Stearinsäure und

in ganz geringer Menge eine ölige Fettsäure. Aus dem wässrigen Filtrate scheiden sich nach dem Eindampfen Oxalsäurekrystalle aus; auf der Oberfläche schwammen weisse Klümpchen, die aus heissem Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirten und sich als Korksäure erwiesen. Ihr Schmelzpunkt betrug 128°, übereinstimmend mit der Angabe von Schröder.[1])

Darstellung von Nitrofettsäuren mittelst Silbernitrit.

Der einzige Weg, der zur Gewinnung von Nitrofettsäuren zu führen versprach, war die Einwirkung des von V. Meyer mit so glänzenden Erfolgen in die chemische Synthese eingeführten Silbernitrits auf halogensubstituirte Fettsäuren oder ihre Aether.

Auch in dieser Richtung sind schon vielfache Versuche angestellt worden. Steiner[2]) liess auf Monochloressigsäureäther Kaliumnitrit einwirken, in der Erwartung, Nitroessigsäureäther $\begin{matrix}CH_2.NO_2\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ zu gewinnen, erhielt aber nur äthyloxalsaures Kalium $\begin{matrix}CO.OK\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. Kolbe[3]) brachte in gleicher Absicht Kaliumnitrit mit chloressigsaurem Kalium in Wechselwirkung und erhielt dabei Nitromethan, $CH_3(NO_2)$, wahrscheinlich entstanden durch Zersetzung der zuerst gebildeten Nitroessigsäure. V. Meyer[4]) versuchte die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther, konnte aber „keine glatte Reaction erzielen".

Interessant sind ferner folgende Versuche zur Synthese der Nitrofettsäuren. V. Meyer und Rilliet[5]) liessen auf Chlorkohlensäureäther $CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$, Nitromethannatrium,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **143**, 33.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 383.
[3]) Dies. Journ. [2] **5**, 428.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 45.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 1030.

$CH_2Na(NO_2)$, einwirken, wobei Nitroessigsäureäther entstehen konnte; sie erhielten ein stickstoffhaltiges Oel, das zu einem Firniss eintrocknete und beim Erhitzen sich zersetzte. Ein ähnliches Resultat erhielten Meyer und Wurster[1]) bei der Einwirkung von Nitroäthan in alkoholischer Kalilauge auf Jodessigäther; es entstand neben Nitroäthan ein Oel, vielleicht Nitrobuttersäureäther, das gegen 200° unter Zersetzung siedete.

Trotz dieser negativen Resultate hervorragender Forscher erschien es immerhin wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodfettsäuren oder ihre Ester Nitrofettsäuren entstehen könnten; in der That haben die Versuche diese Erwartungen bestätigt.

1) Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther. Der Jodessigsäureäther wurde durch Erhitzen von reinem Chloressigsäureäther (bei 143° siedend) mit Jodkalium und 96 % Alkohol auf dem Wasserbade bei Lichtabschluss dargestellt, das Product mit Wasser gefällt, mittelst schwefliger Säure vom ausgeschiedenen Jod befreit und nach dem Trocknen fractionirt. Die Ausbeute und Umsetzung ist eine nahezu vollständige, indem auf 400 Grm. zwischen 178—181° siedenden Jodessigsäureäthers nur gegen 10 Grm. höher und niedriger siedender Fractionen resultirten. Mittelst Silber vom ausgeschiedenen Jod befreit, ist der Aether bei Lichtabschluss ziemlich beständig und scheidet nur langsam Jod aus.[2])

Zur Darstellung von Nitroessigsäureäther wurde reiner

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1169.

[2]) Die Ausscheidung von Jod aus Jodessigsäureäther, namentlich beim Destilliren und bei dessen Darstellung, liess vermuthen, dass hierbei durch Verkettung zweier Essigsäurereste Bernsteinsäureäther gebildet wird:

$$2\,CH_2J\,CO_2\,C_2H_5 = \begin{matrix} CH_2\,CO_2\,C_2H_5 \\ CH_2\,CO_2\,C_2H_5 \end{matrix} + J_2.$$

In der That wurde durch Fractioniren des höher siedenden Antheils des Rohproductes eine kleine Menge einer bei 210—215° siedenden Flüssigkeit gewonnen, deren Siedepunkt mithin dem des Bernsteinsäureäthyläthers (217°) nahe liegt.

Jodessigsäureäther mit unverändertem trocknen Silbernitrit allmählich versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich viel Jodsilber gebildet. Zur Vollendung der Umsetzung wurde dann noch mit etwas überschüssigem Silbernitrit im Oelbade auf 130° erhitzt (die Zersetzungstemperatur des trocknen Silbernitrits war gegen 140° gefunden), bis der stechende Geruch des Jodessigäthers verschwunden, und in einer abfiltrirten Probe nicht mehr Jod nachzuweisen war. Das Product wurde mit absolutem Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und in geringer Menge ausgeschiedenes Silbernitrit abfiltrirt. Es resultirte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm frischem, äthylnitritähnlichem Geruch. Beim Destilliren derselben ging eine geringe Menge zwischen 100° bis 150° über, in welcher Nitromethan vermuthet, aber mittelst der V. Meyer'schen Reactionen nicht nachgewiesen werden konnte. Die Hauptmenge destillirte zwischen 150° bis 160°, ein geringer Theil zwischen 170°—180°, von dessen Untersuchung jedoch Abstand genommen wurde. Durch weitere Fractionirung konnte kein beständiger Siedepunkt erhalten werden, sondern fand stets, auch im luftverdünnten Raume, theilweise Zersetzung statt. Es wurde daher die nach einmaliger Destillation zwischen 150°—160° siedende Fraction der Untersuchung unterworfen. Um sie von Zersetzungsproducten zu befreien, wurde sie mit Wasser gewaschen und über geschmolzener Pottasche getrocknet, da Chlorcalcium sich darin auflöste. Die Elementaranalyse bot anfangs Schwierigkeiten dar, indem im Kaliapparat stets salpetrige Säure nachzuweisen war. Erst bei Anwendung einer sehr langen Kupferoxyd- und Kupferschicht und bei sehr langsamer Verbrennung wurden constante Resultate gewonnen.

0,3662 Grm. Substanz gaben 0,5139 Grm. CO_2 und 0,1748 Grm. H_2O, entsprechend 38,02 % C und 5,30 % H.

0,1722 Grm. gaben nach Dumas 18,5 Ccm. Stickstoff bei 19,5° und 753,5 Mm. Druck, entsprechend 12,2 % Stickstoff.

Die Formel des Nitroessigsäureäthers $CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$ verlangt 36,1 % C, 5,26 % H und 10,5 % N.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die aus Jodessigsäureäther mittelst Silbernitrit gewonnene, bei 150° bis 160° siedende Substanz, obgleich noch unrein, die Zusammensetzung des Nitroessigsäureäthers besitzt. Dagegen erscheint es fraglich, ob die Substanz wirklich einen Nitrokörper darstellt, oder als der Salpetrigsäureester der Glycolsäure $\begin{matrix}CH_2\,O\,NO\\CO_2\,C_2\,H_5\end{matrix}$ aufzufassen ist; wie ja auch von V. Meyer neben Nitroäthanen fast stets Salpetrigsäureester erhalten wurden. Für letztere Auffassung spricht der Umstand, dass die Substanz sich in Kalilauge erst nach einigen Stunden allmählich auflöst, unter Bildung von salpetrigsaurem Kali; es gelang jedoch nicht, in der Lösung Glycolsäure nachzuweisen. Beim Verseifen des Aethers mit Barytwasser konnte nur eine ganz geringe Menge eines Bariumsalzes erhalten werden.

Von der weiteren Untersuchung der Substanz wurde vorläufig Abstand genommen, da Versuche mit der β-Jodpropionsäure zu besseren Resultaten geführt hatten.[1])

2) Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jodpropionsäureäther. Da die geringe Beständigkeit der Nitroessigsäure in ihrer Structurformel $CH_2(NO_2).CO_2H$ einige Deutung findet und für die α-Nitropropionsäure, $CH_3.CH(NO_2).CO_2H$, das gleiche Verhalten zu erwarten war, so wurden die weiteren Versuche auf die Darstellung der vermuthlich beständigeren β-Nitropropionsäure $CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$ gerichtet.

Die β-Jodpropionsäure $CH_2J\,CH_2\,CO_2H$ wurde nach dem Verfahren von Beilstein aus Glycerinsäure mittelst Jodphosphor dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt; sie schmolz bei 81°—82°. Der Aether der Jodpropionsäure

---

[1]) Beim Niederschreiben dieser Abhandlung wurde uns die Notiz von Forcrand im Maiheft der Compt. rend. bekannt. Derselbe erhielt den Nitroessigsäureäther durch Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigsäureäther als eine gegen 151° siedende Flüssigkeit, die bei wiederholtem Destilliren sich theilweise zersetzt; durch Reduction gewann er aus demselben Glycocollsilber.

ist zuerst von Wislicenus und Limpach[1]) durch Sättigen der Lösung von 1 Thl. Säure in 3 Thln. Alkohol mit Chlorwasserstoffgas dargestellt worden. Von der Destillation des rohen Aethers nahmen sie seiner Zersetzbarkeit wegen Abstand; ferner scheint ihnen eine interessante Zersetzung bei der Darstellung des Aethers entgangen zu sein.

Bei wiederholten Darstellungen des Aethers nach dem erwähnten Verfahren wurde bald wahrgenommen, dass die Ausbeute eine sehr ungenügende war und stets weniger als 50 % betrug. Auch bei Anwendung von absolutem Alkohol und Beobachtung aller zur Aetherificirung nöthigen Maassnahmen konnte keine bessere Ausbeute erzielt werden. Es war daher zu vermuthen, dass der Aether oder die Säure, obgleich der Kolben mit einem aufsteigenden Rohr verbunden war, sich verflüchtige. Es wurde daher das Rohr mit einem Kaliapparat, der Wasser enthielt, verbunden, und in kurzer Zeit ein schweres Oel in beträchtlicher Menge (auf 60 Grm. Jodpropionsäure gegen 15 Grm.) aufgefangen. Dasselbe erwies sich seinem Siedepunkte und der Analyse nach als Jodäthyl. Die Entstehung des Jodäthyls ist wahrscheinlich durch eine Spaltung der Jodpropionsäure oder ihres Aethers in Acrylsäure und Jodwasserstoff (wie das schon früher beim Erhitzen der freien Säure beobachtet worden) zu erklären:

$$CH_2J\,CH_2\,CO_2\,C_2H_5 = CH_2\,CH\,CO_2\,C_2H_5 + HJ;$$

der Jodwasserstoff bildet weiter, auf Alkohol einwirkend, Jodäthyl. Da der gereinigte und destillirte Jodpropionsäureäther sich als chlorhaltig erwies, so hatte vermuthlich der gebildete Acrylsäureäther sich theilweise mit Chlorwasserstoff zu β-Chlorpropionsäureäther verbunden.

Der rohe Jodpropionsäureäther wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und entfärbt, mittelst Chlorcalcium getrocknet[2]) und dann, um ihn von dem eventuell

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **192**, 129.

[2]) Wislicenus und Limpach wenden zum Trocknen Pottasche an, doch konnte eine schädliche Einwirkung des Calciumchlorids von mir nicht beobachtet werden.

gebildeten Chlorpropionsäureäther zu befreien, destillirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 160°—170° über, nur ein geringer Theil oberhalb und unterhalb dieser Temperatur; die Zersetzung beim Destilliren unter Abscheidung von Jod ist nur unbedeutend.

Bei der Analyse des Productes gaben 0,2845 Grm. Substanz 0,2961 Grm. Jodsilber = 0,1600 Grm. Jod, entsprechend 56,2 %; die Formel verlangt 55,7 %.

Ein vortheilhafteres Verfahren zur Darstellung des β-Jodpropionsäureäthers ergab sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Säure mit wenig Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Nitropropionsäureäthers wurden je 10—20 Grm. β-Jodpropionsäureäther mit etwas überschüssigem Silbernitrit allmählich versetzt, zum Verhindern des Zusammenbackens etwas Sand hinzugefügt, und, da die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrat, auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt, bis in einer abfiltrirten Probe (nach dem Glühen mit Kalk) nicht mehr Jod nachzuweisen war. Das Product wurde mit Aether ausgezogen, die Lösung abgedampft und in geringer Menge ausgeschiedenes Silbernitrit abfiltrirt. Beim Destilliren sonderten sich deutlich zwei Fractionen ab, eine zwischen 150°—180°, die andere zwischen 200°—230° siedend. Durch dreimaliges Fractioniren der ersten Fraction wurde eine bei 161°—165° constant siedende Flüssigkeit erhalten; nur wenige Tropfen gingen oberhalb und unterhalb dieser Temperatur über. Dieselbe bildet den gesuchten Nitropropionsäureäther. Aus dem bei 200°—230° siedenden Antheile konnte durch mehrmaliges Fractioniren eine bei 225° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, deren Untersuchung vorläufig noch zurückgestellt ist.

Der bei 161°—165° siedende Nitropropionsäureäther bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Die Elementaranalyse gab erst bei Anwendung einer sehr langen Kupferschicht und sehr langsamem Verbrennen constante Resultate.

1) 0,4252 Grm. Substanz gaben 0,6405 Grm. CO_2 und 0,2423 Grm. H_2O, entsprechend 41,08 % C und 6,33 % H.

2) 0,1770 Grm. Substanz gaben 0,2671 Grm. CO_2 und 0,1029 Grm. H_2O, entsprechend 41,15 % C und 6,46 % H.

	Berechnet für $C_3H_4(NO_2)O_2C_2H_5$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_5	60	40,82	41,08	41,15
H_9	9	6,12	6,33	6,46
N	14	9,52	—	—
O_4	64	43,54	—	—
	147	100,00		

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas konnten keine ganz befriedigende Resultate erhalten werden, da trotz einer ziemlich langen Kupferschicht stets Stickstoffoxyd hindurchging, wodurch das Stickstoffvolum vergrössert wurde. Die erhaltenen Werthe für Stickstoff schwankten zwischen 11—12 %. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die Substanz als Nitropropionsäureäther. Dieselbe wurde nach der so ausgezeichneten neuesten Methode von V. Meyer durch Luftverdrängung ausgeführt:

0,0828 Grm. Substanz in Aethylbenzoatdampf vergast, verdrängten 14,6 Ccm. Luft von 20° bei 753 Mm. Druck.

Berechnet für $C_3H_4(NO_2)O_2C_2H_5$.	Gefunden.
Dampfdichte: 5,09	4,85

Der Nitropropionsäureäther löst sich in Kalilauge beim Schütteln allmählich auf, wird aber durch Säuren nicht wieder gefällt. Da in der Lösung keine salpetrige Säure nachzuweisen ist, so findet mithin (anders als beim Nitroessigsäureäther) eine blosse Verseifung des Aethers statt. Es wurde daher versucht, durch Verseifen des Aethers mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur die freie Nitropropionsäure darzustellen. Nach der Lösung des Nitropropionsäureäthers wurde mit Schwefelsäure übersättigt, mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Bei wiederholten Versuchen gelang es nur einmal, die Nitropropionsäure in krystallinischem Zustande zu erhalten, in welchem sie sich mit der (wie später angegeben) aus Jodpropionsäure dargestellten krystallinischen Nitropropionsäure identisch erwies. Bei drei anderen Darstellungen

resultirte nach dem Verdunsten der Lösung eine dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer harten glasartigen Masse erstarrte. Dieselbe löste sich leicht in Wasser auf und reagirte sauer. Bariumchlorid fällte aus der wässrigen Lösung ein harziges Bariumsalz, das auch in heissem Wasser unlöslich war. Mit Bariumcarbonat wurde unter Kohlensäureentwicklung eine gleiche Masse erhalten. Silbernitrit gab einen flockig-gelatinösen Niederschlag, der sich rasch schwärzte. Bei diesen so unerquicklichen Eigenschaften der gummiartigen Säure, vielleicht einer polymeren Modification der Nitropropionsäure, wurde von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand genommen, zumal da auf anderem Wege die reine Nitropropionsäure leicht zu gewinnen war.

3) Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jodpropionsäure. Darstellung der freien β-Nitropropionsäure. Wenn die bei der Darstellung des Nitroessigsäure- und Nitropropionsäureäthers erhaltenen Resultate der vollen Schärfe ermangeln, und Zweifel über den wahren Nitrocharakter dieser Verbindungen aufsteigen konnten, so wurden dieselben durch die erfolgreiche Gewinnung der wohl charakterisirten freien β-Nitropropionsäure und durch ihre Ueberführung in das entsprechende Alanin gehoben. Diese Darstellung gelingt leicht durch Einwirkung von Silbernitrit auf freie β-Jodpropionsäure. Je 5 Grm. β-Jodpropionsäure — die Ausbeute ist um so besser, mit je kleineren Mengen man operirt — werden in wenig Wasser gelöst und allmählich mit gepulvertem Silbernitrit versetzt. In kurzer Zeit tritt eine lebhafte Reaction ein, indem die Flüssigkeit sich erwärmt und Nitrodämpfe in kleinen Bläschen aufsteigen; die Reaction muss daher durch beständiges Schütteln und Kühlen gemässigt werden. Nach 2—3 Stunden ist die Einwirkung beendigt. Die Flüssigkeit wird vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt und wiederum mit Silbernitrit behandelt, bis in einer abfiltrirten Probe nicht mehr Jod nachzuweisen ist; zuletzt unterstützt man die Umsetzung zweckmässig durch Erwärmen. Die Menge des zur Umsetzung nöthigen Silbernitrits beträgt ungefähr 2 Aequivalente. Es erklärt sich das daraus, dass

die aus der Jodpropionsäure entstandene stärkere Nitropropionsäure Silbernitrit unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt; in der wässrigen Lösung findet sich nitropropionsaures Silber.

Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrirt, und die Lösung mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen in Wasser und Verdampfen hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse erstarrt. Die völlige Reinigung der Substanz bot bei ihrer grossen Löslichkeit und Zerfliesslichkeit anfangs Schwierigkeiten dar. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Umkrystallisiren oder Erhitzen im Wasserbade auf 100° wurde der anfängliche Schmelzpunkt von 42° auf 58° erhöht. Ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel ergab sich im Umkrystallisiren aus Chloroform; aus der warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten die Substanz in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Es ist das die reine β-Nitropropionsäure. Dieselbe schmilzt constant bei 66°—67° und zersetzt sich erst bei 160°; sie ist sehr wenig hygroskopisch und brennt mit fahler Flamme.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,2273 Grm. gaben 0,2057 Grm. CO_2 = 30,07 % C
und 0,0923 Grm. H_2O = 4,51 % H.

Da bei den früheren Analysen des Nitropropionsäureäthers die Stickstoffbestimmung nach Dumas stets ungenügende Resultate gegeben hatte, so wurde die Limpricht'sche Methode der Nitrobestimmung mittelst Zinnchlorür[1]) angewandt. Es erwies sich, dass diese so elegante Methode, von Limpricht nur für Nitrobenzolkörper erprobt, für Nitrofettkörper von gleicher Anwendbarkeit ist. Doch war es zur vollständigen Reduction der Nitropropionsäure nöthig, die Lösung auf 120°—130° (im zugeschmolzenen Rohre) zu erhitzen, während bei den Nitrobenzolkörpern schon schwaches Erwärmen genügt. Von der angewandten Zinnchlorürlösung entsprach 1 Ccm. 20,8 Ccm. $^1/_{10}$-Normaljodlösung.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 35.

1) 0,1836 Grm. Nitropropionsäure mit 10 Ccm. $SnCl_2$-Lösung erhitzt, die Flüssigkeit auf 100 Ccm. verdünnt und je 10 Ccm. mit Jod zurücktitrirt erforderten je 11,45 Ccm. Jodlösung. Die dem verbrauchten Zinnchlorür entsprechende Menge von NO_2 beträgt also 0,0716 Grm. NO_2 = 11,82 % N.

2) 0,3049 Grm. erforderten in gleicher Weise zum Zurücktitriren je 5,75 (? d. Red.) Ccm. Jodlösung, entsprechend 0,1158 Grm. NO_2 = 11,55 % N.

Mithin:

Berechnet für die Formel $C_3H_5(NO_2)O_2$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_3	36	30,25 %	30,07	—	—
H_5	5	4,20	4,51	—	—
N	14	11,76	—	11,82	11,55
O_4	64	53,79	—	—	—
	119	100,00			

Die Analyse und der constante Schmelzpunkt erweisen die Substanz als reine β-Nitropropionsäure. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Petroleumbenzin fast unlöslich; in warmem Chloroform löst sie sich leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, können aber nicht unverändert aus der Lösung gewonnen werden. Das Barium- und Calciumsalz werden durch Behandeln der Säure mit Barium- und Calciumcarbonat in wässriger Lösung erhalten. Verdampft man die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser nicht mehr löst. Ueberlässt man die Lösung des Bariumsalzes der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt es zu einer gummiartigen Masse, die sich in Wasser ebenfalls nicht löst. Dieses Bariumsalz scheint mit dem aus der gummiartigen Nitropropionsäure (abgeschieden aus Nitropropionsäureäther) entstehenden Salze (s. S. 169) identisch zu sein. Gleiche unerquickliche Eigenschaften zeigten das Ammonium- und Silbersalz, weshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

4) Reduction der β-Nitropropionsäure zu β-Alanin. Wenn schon die Bestimmung der Nitrogruppe mittelst

Zinnchlorür nach dem Verfahren von Limpricht die Substanz als einen wahren Nitrokörper erwiesen hatte, so war es immerhin erwünscht, durch eine Reduction derselben zu β-Alanin dieses sicherzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Nitropropionsäure in concentrirter Salzsäure gelöst und mit granulirtem Zinn versetzt. Es trat anfangs eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die aber bald aufhörte; zur Vollendung der Einwirkung musste längere Zeit erwärmt werden. Aus der Lösung wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat eingedampft. Es resultirte ein dicker Syrup, welcher das HCl-Salz des Alanins darstellt. Eine Probe wurde mit Natronkalk erhitzt; starke Ammoniakentwicklung zeigte, dass die Reduction unter Bildung eines Amidokörpers stattgefunden habe. Das chlorwasserstoffsaure Salz wurde in Wasser aufgenommen und wiederholt mit frisch gefälltem Bleioxyd gekocht und eingedampft. Es gelang jedoch so nicht, allen Chlorwasserstoff zu binden; erst nach Behandeln mit Silberoxyd war die Lösung chlorfrei. Nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung hinterblieb ein dicker Syrup mit allen von Heintz[1]) für das β-Alanin angegebenen Eigenschaften. Durch längeres Behandeln mit absolutem Alkohol erstarrte der Syrup zu einer harten bräunlichen Masse, die nach Aufnehmen in wenig Wasser und Ausscheiden durch Alkohol zn einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe schmeckte süsslich und entwickelte beim Erhitzen Ammoniak.[2]) Die wässrige Lösung löste Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe auf; beim Verdunsten konnte indessen die Kupferverbindung nur amorph erhalten werden, da zu dem Versuche das nicht krystallisirte Alanin verwandt worden. Eine weitere Untersuchung wurde vorläufig durch den Verlust der Substanz verhindert. Die angeführten Angaben lassen jedoch keinen Zweifel, dass durch Reduction der β-Nitropropionsäure eine Amidosäure entstanden war.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **156**, 46.

[2]) Mulder, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1920.

Die weitere Untersuchung der Einwirkung von Silbernitrit auf freie halogensubstituirte Fettsäuren wird vorbehalten.

---

3. Ueber die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure;

von **F. Barisch.**

Die sogenannten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen bieten in ihrem chemischen Verhalten manche Eigenthümlichkeiten dar, die in den gegenwärtig für dieselben angenommenen Constitutionsformeln keinen vollen Ausdruck zu finden scheinen. Es bezieht sich das weniger auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder die von ihnen derivirenden einwerthigen Alkohole oder Säuren; die zahlreichen, in neuerer Zeit untersuchten Amylene und Hexylene, der Allylalkohol und die Acrylsäure, die drei isomeren Crotonsäuren etc. fügen sich vollständig in die eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome statuirenden Structurformeln. Die Schwierigkeiten ergeben sich erst bei solchen ungesättigten Verbindungen, welche zwei Seitengruppen enthalten. So scheint nach den vorliegenden Untersuchungen die Existenz je dreier Monochlor- und Monobromacrylsäuren nicht ausgeschlossen zu sein, während nach den jetzigen Structurformeln deren nur je zwei Isomere möglich sind:

$CH_2:CX.CO_2H$ und $CHX:CH.CO_2H$

α-Derivate. β-Derivate.

Noch schwieriger zu deuten ist das Verhalten der ungesättigten zweibasischen Säuren (mit zwei Carboxylgruppen), speciell der Fumarsäure und Maleïnsäure, welche, bei der Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung, nur nach den allein möglich erscheinenden zwei Formeln:

$$\begin{matrix} CH.CO_2H \\ | \\ CH.CO_2H \end{matrix}$$

Fumarsäure

und

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \end{matrix}\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$$

Maleïnsäure

constituirt sein können.

R. Fittig hat nun in neuester Zeit die Schwierigkeiten zu lösen gesucht[1]), indem er, auf eine ältere Annahme Kekulé's zurückgehend, der Maleïnsäure die Formel

$$\begin{matrix} CH_2 . CO_2H \\ | \\ C . CO_2H \end{matrix}$$

mit einem zweiwerthigen Kohlenstoffatom zuschreibt.

In der That finden in dieser Formel manche Eigenschaften der Maleïnsäure ihren einfachsten Ausdruck. Es erklärt sich, wie aus der Maleïnsäure durch Addition von Wasserstoff die gewöhnliche Bernsteinsäure, durch Addition von HBr die Monobrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_2 . CO_2H \\ | \\ CHBr . CO_2H \end{matrix}$ durch Addition von Br_2 die Isodibrombernsteinsäure entsteht, für welche Fittig, da sie auch beim Bromiren der gewöhnlichen Bernsteinsäure erhalten wird, die Formel $\begin{matrix} CH_2 . CO_2H \\ | \\ CBr_2 . CO_2H \end{matrix}$ annimmt, während die auf dem „Dogma" der constanten Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome beruhende Formel $CH_2 : C(CO_2H)_2$ diese Verhältnisse nicht voraussehen lässt.

Eine weitere Bestätigung für seine Formel findet R. Fittig in dem Umstande, dass die Maleïnsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr leicht mit Br_2 und HBr verbindet, die Fumarsäure dagegen nur beim Erwärmen; die leichte Additionsfähigkeit soll dem zweiwerthigen Kohlenstoffatom zukommen.

So einfach es also erscheint, in der Maleïnsäure ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom anzunehmen, so stellen sich doch dieser Annahme manche Bedenken entgegen.

Die Hypothese, dass die Kohlenstoffatome auch zweiwerthig functioniren können, ist jedenfalls von fundamentaler Bedeutung. Es war das die erste und nächstliegende, welche zur Erklärung der ungesättigten Verbindungen aufgestellt wurde. Dieselbe hat sich aber als nicht stichhaltig erwiesen, da die zahlreichen Isomeren, welche sie voraussehen lässt, keineswegs bekannt und trotz vielfacher Versuche nicht darstellbar sind. Es sei nur an das hypothetische Methylen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 95.

Aethyliden, die Propylidene etc. erinnert. In allen ausreichend untersuchten ungesättigten Verbindungen erscheint es vielmehr nachgewiesen, dass die sogenannten freien zwei Affinitäten an zwei verschiedene benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt sind.

Mithin würde die fundamentale Annahme der Zweiwerthigkeit nur zur Erklärung des Verhaltens der Maleïnsäure gegen Wasserstoff und Bromwasserstoff (und allenfalls gegen Brom) Geltung haben, welches bei der alten „dogmatischen" Formel der Maleïnsäure durch eine Umlagerung der labileren Maleïnsäure in die beständigere symmetrische Fumarsäure gedeutet wird. Aber auch Fittig kann das wirkliche Stattfinden solcher Umlagerungen nicht bestreiten. So constatirt er, dass bei der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Maleïnsäure, neben den Additionsproducten, in äquivalenter Menge Fumarsäure gebildet wird. Ferner findet er[1]), dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobrommaleïnsäure nicht, wie er erwartet, Maleïnsäure, sondern Fumarsäure gebildet wird. Diese „überraschende" Thatsache ist nach Fittig[2]) „nur der Leichtigkeit zuzuschreiben, mit der die Maleïnsäure in die, einem stabileren Gleichgewicht der Atome entsprechende Fumarsäure übergeht."

Besonders interessant und die überaus grosse Umlagerungsfähigkeit der Maleïnsäure erweisend, ist die Beobachtung von Wallach[3]), dass durch Einwirkung von Aethyljodid auf maleïnsaures Silber Fumarsäureäthyläther gebildet wird: also eine Umlagerung bei einer Reaction, wo eine solche am wenigsten zu erwarten war. In gleicher Weise giebt, wie später gezeigt wird, die β-Bromzimmtsäure bei der Aetherificirung den Aether der α-Bromzimmtsäure.

Wenn also in einer Reihe von Reactionen die Umlagerung der Maleïnsäure constatirt ist, so erscheint es ebenfalls möglich, dass dieselbe auch in zwei weiteren Fällen (bei der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 65.
[2]) Daselbst S. 78.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1644.

Einwirkung von Natriumamalgam und von Bromwasserstoff) eintritt.

Beschränkt man ferner seine Aufmerksamkeit nicht nur auf die Maleïnsäure, sondern berücksichtigt auch die anderen ungesättigten Verbindungen, so ergiebt sich, dass die Annahme zweiwerthiger Kohlenstoffatome keineswegs zur Erklärung der Anomalien zureichend ist. Es sei hier namentlich die Angelicasäure und die Tiglinsäure angeführt. Beide Säuren geben mit Brom, HBr und HJ[1]) ganz dieselben Additionsproducte, durch Erhitzen mit HJ-Säure dieselbe Methyläthylessigsäure, — ein Verhalten, das in keiner Structurformel (auch nicht mit zweiwerthigen Kohlenstoffatomen) Ausdruck findet, sondern nur durch die Umlagerungsfähigkeit der Angelicasäure in Tiglinsäure gedeutet werden kann.

Wenn ferner Fittig die leichte Additionsfähigkeit dem zweiwerthigen Kohlenstoffatom zuschreibt, so ist dies nicht mit der Thatsache zu vereinigen, dass die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die Alkohole und einbasischen Säuren, in denen durchaus keine zweiwerthigen C-Atome anzunehmen sind, dieselbe Additionsfähigkeit zeigen. Vielmehr dürfte das verschiedene Verhalten der Fumarsäure und der Maleïnsäure auf der verschiedenen Stellung der Carboxylgruppen beruhen, indem die Formel $CH_2:C(CO_2H)_2$ die Maleïnsäure mehr den Alkylenen annähert. Für die Bindung der beiden Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom spricht ebenfalls das Maleïnsäureanhydrid.

Giebt man aber auch die Existenz einer Säure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ C.CO_2H \end{matrix}$ zu, so muss jedenfalls auch die Säure $CH_2:C(CO_2H)_2$ als möglich erscheinen; es würde daher drei isomere Körper geben, deren Existenz zuerst festzustellen ist.

Daraus ergiebt sich, dass die alte, meist angenommene Formel der Maleïnsäure nicht auf dem „Dogma“[2]) der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs beruht, son-

---

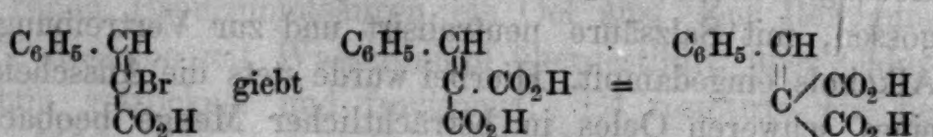
[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 128, und Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 835, und **12**, 252.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 99.

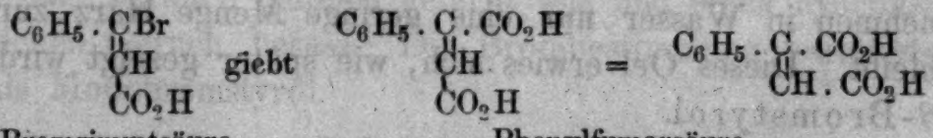
dern vielmehr auf den wohlbegründeten Regeln einer strengen Induction: Hypothesen, die nur wenige Thatsachen umfassen, mit zahlreichen andern aber nicht vereinbar sind, sind nicht statthaft. Nicht in der Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen werden die Anomalien der Structurchemie Lösung finden, sondern viel eher auf dem von Le Bel und van't Hoff in so scharfsinniger Weise betretenen Wege.

Vor allem aber kommt es darauf an, neues factisches Material in dieser Richtung zu sammeln, und übernahm es daher Herr Barisch, die der Maleïnsäure und Fumarsäure entsprechenden Verbindungen in der Benzolreihe darzustellen. Zugleich mussten die beiden Monobromzimmtsäuren einigermaassen untersucht werden.

Ein Weg zur Synthese der ungesättigten Dicarbonsäuren $C_6H_5 . C_2H(CO_2H)_2$ war durch die zuerst von Glaser dargestellten Monobromzimmtsäuren gegeben. Dieselben stehen zu einander in derselben Beziehung, wie die zwei theoretisch möglichen Bromacrylsäuren, und konnte man erwarten, durch Ersetzung der Bromatome durch Carboxylgruppen die Analoga der Maleïn- und Fumarsäure zu gewinnen:



α-Bromzimmtsäure. Phenylmaleïnsäure.



β-Bromzimmtsäure. Phenylfumarsäure.

Darstellung der Monobromzimmtsäuren. Das als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Säuren dienende Zimmtsäuredibromid wurde von Glaser[1]) durch Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure dargestellt. Zweckmässiger erweist es sich, wie in ähnlichen Fällen, die gepulverte Zimmtsäure zuerst in Schwefelkohlenstoff theilweise zu lösen und dann die berechnete Menge Brom allmählig

[1]) Ann. Chem. Pharm. **143**, 330.

hinzuzufügen. Nach 24 Stunden ist bei wiederholtem Schütteln der geschlossenen Flasche die Umsetzung nahezu vollendet. Bei Anwendung trockener Materialien und Vermeidung von Erwärmung findet nur geringe HBr-Entwickelung statt, und resultirt nahezu die theoretische Ausbeute. Das schwer lösliche Dibromid scheidet sich gallertartig aus und bildet, auf dem Filter abgesaugt und getrocknet, ein ganz weisses amorphes Pulver. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird es ganz rein in Form glänzender Blättchen erhalten. Dieselben schmelzen bei 201° unter Zersetzung. Die Brombestimmung bestätigte die Reinheit der Substanz; dieselbe wurde, wie auch meistens in der Folge, durch Glühen der Substanz mit Kalk und Titriren mit Silbernitrat nach der vorzüglichen Methode von Volhard ausgeführt.

Die Gewinnung der Monobromzimmtsäuren geschah nach dem von Glaser angegebenen Verfahren. Je 50 Grm. Zimmtsäuredibromid wurden in heissem Alkohol gelöst, und die berechnete Menge (2 Aequiv.) alkoholischer Kalilösung zugefügt; es findet eine heftige Einwirkung statt, die zweckmässig nicht zu sehr gemässigt wird. Die alkalisch reagirende Lösung, welche beim Erkalten erstarrt, wird in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und zur Vertreibung des Alkohols eingedampft. Hierbei wurde stets die Ausscheidung eines schweren Oeles in beträchtlicher Menge beobachtet, während (nach Glaser) nach völligem Eindampfen und Aufnehmen in Wasser nur eine geringe Menge Harz zurückbleibt. Dieses Oel erwies sich, wie später gezeigt wird, als β-Bromstyrol.

Die von Bromstyrol abfiltrirte Lösung enthält die Kaliumsalze der beiden Monobromzimmtsäuren. Um zu constatiren, dass ausser denselben keine andere Säure (Phenylpropiolsäure)entstanden sei, wurde ein Theil der Lösung mit Salzsäure völlig ausgefällt, das ausgeschiedene Säuregemenge aus Wasser umkrystallisirt und der Bromgehalt bestimmt.

0,2341 Grm. Substanz erforderten 16,0 Ccm. Silberlösung (1 Ccm. = 0,006924 Grm. Ag), entsprechend 0,08206 Grm. Brom.

Berechnet für $C_9H_7BrO_2$.		Gefunden.
Br	35,24 %	35,05 %

Demnach war ausser den Monobromzimmtsäuren keine andere Säure in einiger Menge entstanden.

Zur Trennung der beiden Monobromzimmtsäuren benützt Glaser theils die Ammoniumsalze, theils die verschiedene Fällbarkeit der Säuren aus ihren Salzlösungen. Die α-Säure bildet ein schwerlösliches Ammoniumsalz, mittelst welches sie leicht in reinem Zustande erhalten werden kann, während das Salz der β-Säure nicht krystallisirt. Aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze der Bromzimmtsäure wird durch Salzsäure zuerst die α-Säure, dann ein öliges Gemenge beider Säuren und zuletzt wieder feste β-Säure gefällt. Es wurde in gleicher Weise verfahren, wobei die β-Säure in beträchtlich grösserer Menge resultirte, als die α-Säure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden die beiden Säuren gereinigt, und die von Glaser angegebenen Eigenschaften genau bestätigt gefunden. Die α-Bromzimmtsäure krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 131° schmelzen; die β-Säure bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 120°.

Ueber das Bromstyrol. Wie erwähnt scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Kaliumsalze der rohen Bromzimmtsäuren ein Oel aus. Zur Reinigung wurde dasselbe mit Wasserdampf überdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es resultirte ein bei 117—118°, nur unter geringer HBr-Entwickelung siedendes Oel, das schwach gelblich gefärbt war und einen hyacinthähnlichen Geruch besass. Die Brombestimmung bestätigte es als Monobromstyrol.

0,3981 Grm. gaben 0,4098 Grm. AgBr = 0,1744 Grm. Brom.

Berechnet für C_8H_7Br.		Gefunden.
Br	43,71 %	43,53 %

Die Bildung des Monobromstyrols ist wahrscheinlich durch eine Spaltung der Bromzimmtsäuren, oder einer derselben, in neutraler oder alkalischer Lösung zu erklären:

$$C_6H_5 . C_2HBr . CO_2K + H_2O = C_6H_5 . C_2H_2Br + CO_3KH.$$

Diese Umsetzung wird durch die Beobachtung bestätigt, dass die anfangs neutrale Lösung beim Eindampfen stark alkalisch wird. Man vermeidet die Zersetzung grösstentheils,

wenn die Lösung beim Eindampfen stets neutral oder schwach sauer gehalten wird.

Es erübrigte noch die Structur des so erhaltenen Bromstyrols festzustellen. Bis jetzt sind zwei Monobrom- resp. Monochlorstyrole beschrieben worden. Das α-Bromstyrol, aus Styrolbromid $C_6H_5 . C_2H_3Br_2$ entstehend, besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und zersetzt sich beim Destilliren. Das β-Bromstyrol wurde von Glaser[1]) aus Zimmtsäuredibromid (Dibromhydrozimmtsäure) durch Kochen mit Wasser als ein hellgelbes, nach Hyacinthen riechendes Oel erhalten, das völlig unzersetzt bei 228° siedet. Demnach konnte das bei 217—218° unter geringer HBr-Entwickelung siedende Bromstyrol ein drittes Isomeres darstellen; wahrscheinlich war es aber, da die sonstigen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, dass dasselbe mit dem Glaser'schen Monobromstyrol identisch ist, und nur der Siedepunkt von letzterem irrthümlich angegeben worden. In der That ist diese Vermuthung in letzter Zeit, nachdem diese Untersuchung schon abgeschlossen war, von Fittig und Binder[2]) bestätigt worden. Dieselben fanden, dass das aus Zimmtsäuredibromid nach Glaser entstehende β-Bromstyrol unter geringer Zersetzung bei 219—221° siedet.

Da dieses Monobromstyrol, wie später entwickelt, die Structur $C_6H_5 . CBr : CH_2$ besitzt, so kann dasselbe bei der oben erwähnten Gewinnung nur aus der Bromzimmtsäure $C_6H_5 . CBr . CH . CO_2H$ (die α-Säure von Glaser) entstanden sein. Es stimmt damit überein, dass die α-Säure in geringerer Menge, als die β-Säure erhalten wurde.

Ueberführung der Monobromzimmtsäuren in Phenylpropiolsäure. Durch Kochen der α-Bromzimmtsäure (bei 131° schmelzend) mit concentrirter alkoholischer Kalilösung erhielt Glaser[3]) durch Abspaltung von HBr die Phenylpropiolsäure $C_6H_5 . C{\equiv}C . CO_2H$. Dieselbe Säure gewann er durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 168.
[2]) Das. **195**, 142.
[3]) Das. **154**, 146.

auf β-Bromstyrol. Aus der isomeren β-Bromzimmtsäure (bei 120° schmelzend) erhielt Glaser durch Kochen mit alkoholischem Kali eine ölige Säure, von deren weiteren Untersuchung er Abstand nahm, da Erlenmeyer schon früher sich die Ausführung dieser Reaction vorbehalten hatte. Da indessen bis jetzt nichts weiteres hierüber bekannt geworden und es von grossem Interesse war zu constatiren, ob wirklich aus der β-Bromzimmtsäure eine isomere ölige Phenylpropiolsäure entsteht, deren Existenz mit den jetzigen Structurformeln nicht zu vereinigen wäre, — so erschien es erwünscht, obgleich das nicht im eigentlichen Plan der Arbeit lag, diese Angaben zu controlliren.

30 Gr. der reinen β-Bromzimmtsäure wurden in kochendem Alkohol gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge (2 Aeq.) alkoholisches Kali zugefügt und am Rückflusskühler 8 Stunden gekocht, bis die Umsetzung vollendet war. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt; die ausgeschiedene halbfeste Masse dann zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat war milchig getrübt und erfüllte sich beim Erkalten mit langen weissen Nadeln, die sich als reine Phenylpropiolsäure erwiesen. Dieselbe schmolz genau bei 137°; die Analyse bestätigte genau die Zusammensetzung $C_9H_6O_2$. Mit Wasserdampf ist die Phenylpropiolsäure ziemlich schwer flüchtig. In der wässerigen Mutterlauge, wie auch in dem nicht mit Wasser übergegangenen Rückstande, konnte ausser Phenylpropiolsäure keine andere Säure nachgewiesen werden.

Mithin entsteht sowohl aus α- wie auch aus β-Monobromzimmtsäure, wie es die Structurformeln erwarten lassen, ein und dieselbe Phenylpropiolsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH:CBr.CO_2H \\ C_6H_5.CBr:CH.CO_2H \end{matrix}\right\} \text{ geben } C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H.$$

Ueber die Structur der zwei Monobromstyrole und Monobromzimmtsäuren. Die Structur der beiden bekannten Monobrom- und Monochlorstyrole ist ziemlich sicher festgestellt entsprechend den zwei möglichen Formeln

$$\underset{\alpha\text{-Derivate}}{C_6H_5.CH:CHX} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Derivate.}}{C_6H_5.CX:CH_2}$$

Die α-Derivate besitzen einen stechenden Geruch, sind nicht unzersetzt destillirbar und zeigen einen leichten Austausch des Halogens gegen andere Gruppen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali giebt das α-Bromstyrol Phenylacetylen $C_6H_5.C:CH$ (Glaser), durch Einwirkung von Natrium und CO_2 entsteht Zimmtsäure (Swarts). Die β-Derivate destilliren unzersetzt, riechen hyacinthenähnlich, und sind die Halogenatome meist nicht reactionsfähig. Sowohl β-Chlor-, als auch β-Bromstyrol reagiren nicht mit alkoholischem Kali oder Cyankalium selbst bei 200—250° (Glaser). Durch Einwirkung von Natrium und CO_2 entsteht aus β-Bromstyrol nicht die zu erwartende Atropasäure $C_6H_5.C(CO_2H):CH_2$, sondern durch moleculare Umlagerung Zimmtsäure.

Es zeigt sich bei diesen Reactionen, dass die endständigen Halogenatome leicht reagiren, die mittelständigen dagegen nicht, — ähnlich wie Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ und Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ sich verschieden gegen Cyankalium verhalten[1]). In dieser Beziehung sind noch zwei ältere Angaben von Interesse, die ein ähnliches Verhalten der substituirten Aethylbenzole erweisen. Das α-Chloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ reagirt leicht mit Cyankalium und giebt Hydrozimmtsäure[2]), wogegen das β-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$ auf Cyankalium nicht einwirkt[3]).

In Betreff der Structur der zwei Monobromzimmtsäuren liegen bis jetzt keine experimentellen Angaben vor. Glaser bezeichnet die bei 130° schmelzende als α-Säure, die bei 120° schmelzende als β-Säure, ohne sich darüber auszusprechen, welche der beiden theoretisch möglichen Formeln

1) $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$ (α-Derivat) 2) $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ (β-Derivat)

ihnen zukommen. Zur Entscheidung dieser Frage konnten bis jetzt noch keine sicheren Thatsachen gewonnen werden, es sei denn die wahrscheinliche Bildung des β-Bromstyrols

---

[1]) Claus, Ann. Chem. Pharm. **191**, 49.
[2]) Fittig, das. **156**, 246.
[3]) Thorpe, Lieb. Jahresber. 1869, S. 413.

$C_6H_5.CBr:CH_2$ aus der bei 131° schmelzenden Säure, welche in geringerer Menge gewonnen wurde (siehe oben). Doch lassen sich aus den Eigenschaften der Säuren ziemlich sichere Analogieschlüsse ziehen.

1) Von allen bis jetzt bekannten monosubstituirten Säuren zeigen diejenigen, in welchen das Halogenatom und die Carboxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und welche man durchgehends als α-Derivate bezeichnet, einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die β-, γ- etc. Derivate, in denen die Halogenatome von der Carboxylgruppe entfernter stehen. So schmelzen alle α-Halogenpropionsäuren niedriger als die β-Halogenpropionsäuren; in gleicher Weise verhalten sich die α- und β-Derivate der Acrylsäure:

$CH_2:CCl.CO_2H$	$CHCl:CH.CO_2H$
α-Chloracrylsäure.	β-Chloracrylsäure.

Man darf daher die bei 120° schmelzende Monobromzimmtsäure (von Glaser als β-Säure bezeichnet) als α-Säure, entsprechend der Formel 1 (vor. S.), auffassen, — die bei 131° schmelzende dagegen (von Glaser als α-Säure bezeichnet) als β-Monobromzimmtsäure, entsprechend der Formel 2.

2) Alle α-Derivate sind leichter reactionsfähig und häufig befähigt, in β-Derivate sich umzulagern. Ausser einigen anderen Fällen kann hierfür die Umlagerung der Maleïnsäure in Fumarsäure angeführt werden, welche man als α- und β-Carboxylacrylsäuren auffassen kann:

$CH_2:CH.CO_2H$ Acrylsäure.	$CH_2:C(CO_2H).CO_2H$	α-Carboxylacrylsäure oder Maleïnsäure.
	$CH:CH(CO_2H).CO_2H$	β-Carboxylacrylsäure oder Fumarsäure.

In gleicher Weise lagert sich, wie Fittig und Anschütz[1]) gefunden, die Chlormaleinsäure in Chlorfumarsäure um. Die bei 120° schmelzende Bromzimmtsäure geht nun, wie schon Glaser gefunden[2]), beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ-Säure in die bei 130° schmelzende Säure über. Diese Umlagerung geht, wie später gezeigt wird, selbst beim

[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 77.
[2]) Das. **154**, 146.

Aetherificiren der Säure vollständig vor sich. Mithin darf auch diesem Verhalten nach die bei 120° schmelzende Säure als α-Monobromzimmtsäure, $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$, aufgefasst werden, — zumal da dieselbe auch leichter reagirt (Phenylpropiolsäure giebt), als die bei 130° schmelzende Säure.

3) Andere Formeln für die zwei Monobromzimmtsäuren sind nicht möglich, auch wenn man, mit Fittig die Existenz zweiwerthiger Kohlenstoffatome annehmend, der Zimmtsäure die Formel $C_6H_5.C.CH_2.CO_2H$ oder $C_6H_5.CH_2.C.CO_2H$ zuschreibt. In diesem Falle könnte von dem Zimmtsäuredibromid nur eine Bromzimmtsäure deriviren.

Ueberführung der Monobromzimmtsäuren in Dicarbonsäuren.

Zur Gewinnung der Dicarbonsäuren erschien es geboten, zuerst die Aether der Bromzimmtsäuren darzustellen; alsdann war der Uebergang entweder durch Einwirkung von Natrium und CO_2 oder mittelst Cyankalium gegeben.

Darstellung der Aethylester der Bromzimmtsäuren. Dieselbe gelingt leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säuren in absolutem Alkohol (4 Thle.); eine Addition von HCl, wie sie zuweilen bei ungesättigten Säuren wahrgenommen ist, findet hierbei nicht statt. Doch ist die Aetherificirung auch bei längerem Erhitzen und Einleiten von HCl stets sehr unvollkommen; ein Theil der Säuren bleibt unverändert. Die durch Wasser als Oele abgeschiedenen Ester wurden daher mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um die freien Säuren zu entziehen, alsdann mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ein Versuch, eine vollständigere Aetherificirung durch Erhitzen der Säuren mit Alkohol und etwas Schwefelsäure zu erzielen, gab ein noch ungünstigeres Resultat. Die so dargestellten, getrockneten Aether erwiesen sich den Brombestimmungen nach hinreichend rein:

0,2411 Grm. des α-Aethers gaben 0,1738 Grm. AgBr.
0,2870 Grm. des β-Aethers gaben 0,2111 Grm. AgBr.

		Gefunden.	
Berechn. für $C_9H_8BrO_2.C_2H_5$.		1.	2.
Br	31,37 %	31,4 %	31,3 %

Da aber bei der Behandlung der Bromzimmtsäureester mit Cyankalium sich ergab, dass aus beiden ein und dieselbe Dicarbonsäure gebildet wird, so war eine nähere Untersuchung der Ester geboten. Sie wurden daher der Destillation unterworfen, um ihre Siedepunkte zu finden; hierbei findet (wenn die Ester keine freie Säure enthalten) nur eine geringe Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde sowohl aus dem α- wie aus dem β-Ester eine bei 290°—292° siedende Fraction gewonnen, die mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, sich der Brombestimmung nach als Monobromzimmtsäureester erwiesen.

Es war somit wahrscheinlich, dass beide Ester identisch seien, und dass die eine Säure bei ihrer Aetherificirung eine moleculare Umlagerung erlitten habe. Zur Prüfung dieser Vermuthung war es geboten, die Säuren aus den Estern wieder zu regeneriren. Dieselben wurden einzeln in Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge alkoholischem Kali verseift, um einer eventuellen weiteren Umwandlung der Monobromzimmtsäuren in Phenylpropiolsäure vorzubeugen. Beim Zufügen der Kalilösung findet sogleich unter Selbsterwärmung Einwirkung statt, und die Flüssigkeit erstarrt zu einer weissen Masse der Kalisalze. Dieselben wurden in Wasser gelöst, von einer geringen Menge unverseiften Aethers abfiltrirt, mit Salzsäure gefällt, und die abgeschiedenen Säuren umkrystallisirt.

Es wurde so aus dem Ester der β-Bromzimmtsäure (bei 130° schmelzend)[1]) unveränderte β-Bromzimmtsäure erhalten; dieselbe schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 130°. Aus dem Ester der ursprünglichen α-Bromzimmtsäure (bei 120° schmelzend) wurde ebenfalls ganz reine β-Bromzimmtsäure abgeschieden. *Mithin war die α-Säure bei ihrer Aetherificirung in die β-Säure übergegangen.* Nach Glaser findet diese Umwandlung, wie erwähnt, beim Destilliren und beim Erhitzen mit HJ-Säure statt; es scheint aber interessant, dass dieselbe schon beim Aetherificiren vor sich geht.

[1]) Die Bezeichnungen α- und β- haben hier und in der Folge nicht mehr die Glaser'sche Bedeutung, vergl. S. 179.

Dass die Umlagerung nicht erst beim Destilliren des Esters, sondern schon bei seiner Darstellung aus der α-Säure stattfindet, wurde dadurch bewiesen, dass auch der nicht destillirte Aether beim Verseifen β-Bromzimmtsäure giebt. Ferner erwies sich auch die beim Aetherificiren der α-Säure unveränderte Säure, welche durch Schütteln des Aethers mit Natriumcarbonatlösung gewonnen wurde, als β-Bromzimmtsäure. Mithin konnte man nicht erwarten, aus den zwei Bromzimmtsäuren, mittelst der Aether, zwei verschiedene Dicarbonsäuren zu gewinnen, wie auch der Versuch ein und dieselbe Dicarbonsäure ergeben hat. Es sind Versuche in Angriff genommen, um zu entscheiden, ob mittelst der Silbersalze der zwei Bromzimmtsäuren durch Einwirkung von Aethyljodid zwei verschiedene Ester zu gewinnen sind.

Ueberführung des β-Bromzimmtsäureesters in Phenylfumarsäure. Versuche, die Ueberführung durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den in Benzol oder Toluol gelösten Bromzimmtsäureester zu bewerkstelligen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate; es fand entweder keine Einwirkung oder völlige Zersetzung statt. Es wurde daher die Reaction mittelst Cyankalium ausgeführt. Anfangs wurden die Ester der α- und β-Bromzimmtsäure unterschieden; da aber aus beiden dieselbe Dicarbonsäure resultirte, und es sich herausgestellt hatte, dass nur ein Ester vorlag, so wird bei den folgenden Versuchen diese Unterscheidung nicht weiter erwähnt.

Je 5 Grm. des β-Bromzimmtsäureesters wurden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge reinen Cyankaliums und absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150° während 8 Stunden erhitzt. Es scheidet sich viel Bromkalium ab, und die Flüssigkeit ist dunkel gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre findet nur geringer Druck statt. Das Product wird mit alkoholischer Kalilösung gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, dann in Wasser gegossen, der Alkohol verdampft, und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Es scheidet sich ein dunkel gefärbtes Harz in beträchtlicher Menge aus. Um in demselben eine eventuell gebildete schwer lösliche Säure nachzuweisen, wurde es mit Natriumcarbonatlösung behan-

delt. Es löst sich darin nur in geringer Menge auf, und durch Salzsäure werden nur harzige Flocken gefällt. Die neue Säure konnte daher nur in dem vom Harze getrennten, schwach gelblich gefärbten Filtrate enthalten sein. Es wurde daher auf dem Wasserbade concentrirt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine krystallinische, gelblich gefärbte Masse. Dieselbe wurde in warmem Wasser gelöst und im Wasserbade verdunstet. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich eine weisse, aus kleinen Wärzchen gebildete Krystallmasse aus, welche die Phenylfumarsäure darstellt. Beim weiteren Eindunsten der Mutterlauge scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus, die eine in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirbare Säure darstellt; dieselbe wurde ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht. Die krystallinische Säure wurde mehrmals aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt und stets in Form pulveriger Warzen erhalten. Dieselbe ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, wenig in kaltem, sehr leicht aber in warmem Wasser. Ihr Schmelzpunkt, von verschiedenen Bereitungen, wurde constant bei 161° gefunden. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab die Formel $C_{10}H_8O_4$.

1) 0,2788 Grm. gaben 0,6402 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O.
2) 0,2252 Grm. gaben 0,5223 Grm. CO_2 und 0,1002 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$.		Gefunden. 1.	2.
C_{10}	120	62,50 %	62,62	62,88
H_8	8	4,17 „	4,76	4,90
O_4	64	33,33 „	—	—
	192	100,00		

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat wurde das Silbersalz als weisses, amorphes Pulver erhalten, das bis 110° erhitzt unverändert blieb.

1) 0,2385 Grm. gaben 0,1270 Grm. Ag = 53,25 %.
2) 0,3558 Grm. gaben 0,1880 Grm. Ag = 53,0 „
Die Formel $C_{10}H_6Ag_2O_4$ verlangt 53,2 % Ag.

Das Barium- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und werden daher aus neutraler Lösung durch Chlor-

calcium und Chlorbarium nicht gefällt. Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die Säure mit Bariumcarbonat gekocht und die Lösung eingedunstet. Es schied sich in schuppigen Blättchen aus. Dieselben wurden zuerst über Schwefelsäure und dann bei 110° getrocknet, wobei sie kein Krystallwasser verloren.

1) 0,3539 Grm. gaben 0,2099 Grm. $BaCO_3$ = 41,3 % Ba.
2) 0,4220 Grm. gaben 0,2530 Grm. $BaCO_3$ = 41,7 „ Ba.
Die Formel $C_{10}H_6BaO_4$ verlangt 41,89 % Ba.

Mithin ergiebt die Analyse sowohl der freien Säure, als auch des Barium- und Silbersalzes, dass die bei 161° schmelzende Säure die ungesättigte Dicarbonsäure $C_6H_5.C_2H(CO_2H)_2$ darstellt. Da dieselbe aus der β-Bromzimmtsäure entstanden ist, welche wahrscheinlich die Structur $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ besitzt, so kann sie als Phenylfumarsäure $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ aufgefasst werden.

Die weitere Untersuchung der Säure wird fortgesetzt; desgleichen soll versucht werden, die isomere Phenylmaleïnsäure aus der α-Bromzimmtsäure zu gewinnen.

---

4. Ueber einige Derivate des Epichlorhydrins;

von **M. Breslauer.**

Das Epichlorhydrin bietet wegen seiner sonst nur selten vorkommenden Atomgruppirung ein beträchtliches Interesse. Die volle Analogie desselben mit dem Aethylenoxyd lässt keinen Zweifel darüber, dass ihm eine ähnliche Constitution zukommt, welche in der gegenwärtig wohl allgemein angenommenen Formel $\begin{matrix} CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2Cl \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$ Ausdruck findet. Diese Analogie bestätigt sich auch in dem, wenn auch nur schwachen basischen Charakter des Epichlorhydrins, indem es, wie Darmstädter[1]) gezeigt hat, aus einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid Eisenoxydhydrat fällt. Diese Beobachtung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 119.

wurde vollständig bestätigt gefunden. Fügt man zu der Eisenchloridlösung Epichlorhydrin, so färbt sich die Lösung bald dunkel und erstarrt nach einiger Zeit zu einer Gallerte von Eisenoxydhydrat; alles Eisen ist aus der Lösung gefällt. Die Fällung findet auch in wässriger Eisenchloridlösung statt, indem das Epichlorhydrin sich beim Schütteln leicht auflöst. In gleicher Weise wird aus Aluminiumchlorid Thonerde gefällt. Fügt man zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Kupferchlorid Epichlorhydrin und erwärmt, so wird sehr bald Kupferoxychlorid gefällt.

Durch Ersetzung des Chlors mittelst anderer Gruppen lassen sich vom Epichlorhydrin Derivate ableiten, die wegen der gleichen Sauerstoffverkettung von Interesse sind. Es gehören hierher der Essigsäureäther, der Epihydrinalkohol (Glycid) und die Epihydrincarbonsäure von Patzschke.[1])

Essigsäureepihydrinäther, $C_3H_5O.O.C_2H_3O$. V. v. Richter hat gezeigt[2]), dass während trocknes Natriumacetat auf Epichlorhydrin nicht einwirkt, die Reaction bei Gegenwart von absolutem Alkohol nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_3H_5OCl + C_2H_3O_2Na + C_2H_5.OH = C_3H_5O.OH + C_2H_3O_2.C_2H_5 + NaCl;$$

es entsteht Essigsäureäthyläther, und der primär gebildete Epihydrinalkohol (Glycid) condensirt sich zu Polyglyciden. v. Gegerfelt giebt in einer kurzen Notiz[3]) an, dass er durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin den Essigsäureepihydrinäther als eine bei 168°—169° siedende Flüssigkeit erhalten habe; zugleich entstand ein bei 266°—268° siedendes Product, das er für Glycerintriacetin $C_3H_5.(O.C_2H_3O)_3$ hält. Andererseits erhielt Laufer[4]) durch Einwirkung von Silberacetat auf Epichlorhydrin ein bei 250°—253° siedendes Oel, das nach ihm Glycerindiacetin $C_3H_5(OH)(O.C_2H_3O)_2$ darstellt (der Siedepunkt des Diacetins wird meist zu 280°

[1]) Dies. Journ. [2] **7**, 295.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 677.
[3]) Bull. Soc. chim. **23**, 160.
[4]) Jenaer Zeitschr. **10**, 2. Suppl. S. 141.

angegeben). Er schliesst aus seinen Versuchen, dass es nicht nicht möglich wäre, im Epichlorhydrin das Chlor durch einwerthige Radicale glatt zu ersetzen.

Die verschiedenen Resultate, die v. Gegerfelt und V. v. Richter erhielten, je nachdem Kalium- oder Natriumacetat angewandt wurde, liessen auf eine schon mehrfach beobachtete verschiedene Wirkungsweise der Kalium- und Natriumverbindung schliessen, und erschien es daher von Interesse, die Angabe von v. Gegerfelt zu constatiren.

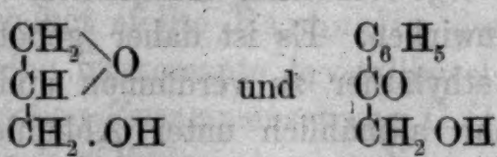
Ueber die Bereitungsweise des Epihydrinessigsäureäthers sind von v. Gegerfelt keine nähere Angaben gemacht worden; erst nach mehrfachen Versuchen gelang es, denselben darzustellen. Es ergab sich, dass, während die Reaction im Wasserbade nicht eintritt, ein plötzliches starkes und zu andauerndes Erhitzen (im zugeschmolzenen Rohre auf 150°) die Bildung von höheren Condensationsproducten und von Acroleïn veranlasst; ferner muss jede Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen sein. Eine reichlichere Ausbeute ergab sich nur bei folgendem Verfahren. Fein gepulvertes und völlig trocknes Kaliumacetat wird mit der äquivalenten Menge Epichlorhydrin in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler im Oelbade erhitzt. Die Temperatur muss anfangs längere Zeit auf 110°—115° eingehalten und dann erst allmählich mit dem Vorschreiten der Umsetzung auf 150° gesteigert werden. Die Reaction zeigt sich bald an der Bildung von Chlornatrium und wird nach etwa 20 Stunden beendet; längeres und höheres Erhitzen führt zu hoch siedenden Condensationsproducten. Das breiige Product wird mit absolutem Aether ausgezogen, und der ätherische Rückstand fractionirt. Es resultirten zwei constant siedende Fractionen, die eine bei 164°—168°, die andere bei 258°—261° siedend; letzteres Product entsteht in um so grösserer Menge, je höher und länger erhitzt wurde. Der bei 164°—168° siedende Körper erwies sich als der von v. Gegerfelt beschriebene Essigsäureepihydrinäther.

1) 0,2916 Grm. gaben 0,5460 Grm. CO_2 und 0,1827 Grm. H_2O.

2) 0,3370 Grm. gaben 0,6375 Grm. CO_2 und 0,2145 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_3H_5O.O.C_2H_3O$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_5	60	51,73	51,06	51,61
H_8	8	6,89	6,96	7,07
O_3	48	41,38	—	—
		100,00		

Der Epihydrinester bildet eine bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch; in Wasser unlöslich, mischt er sich mit Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht wurde bei 20° zu 1,129 (Wasser bei 20°) gefunden. Er zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft, aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber zu reduciren; es entsteht hierbei wahrscheinlich zuerst Epihydrinalkohol, der, wie später gezeigt wird, ebenfalls reducirend wirkt. Dieses Reductionsvermögen steht mit der Atomgruppirung in Zusammenhang und erinnert an das gleiche Verhalten des Benzoylcarbinols.[1]) In den beiden Atomgruppirungen



Epihydrinalkohol Benzoylcarbinol

ist die primäre Alkoholgruppe $CH_2.OH$ unter dem Einfluss des zweiten Sauerstoffatoms leicht oxydirbar.

Neben dem Essigsäureepihydrinäther wurde, wie oben erwähnt, ein bei 258°—261° siedendes Oel erhalten. Nach v. Gegerfelt siedet das Nebenproduct bei 268° und soll Glycerintriacetin $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$ darstellen; der Siedepunkt des letzteren liegt zwar bei derselben Temperatur, seine Bildung indessen bei der gegebenen Reaction wäre kaum zu deuten. Die Analyse ergab für das erhaltene Oel dieselbe Zusammensetzung, wie für den Epihydrinessigsäureäther:

1) 0,374 Grm. gaben 0,706 Grm. CO_2 und 0,236 Grm. H_2O, entsprechend 51,4% C und 7,0% H.

2) 0,325 Grm. gaben 0,612 Grm. CO_2 und 0,202 Grm. H_2O, entsprechend 51,3% C und 6,9% H.

---

[1]) Hunaeus und Zincke, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1488.

	Berechnet für
$(C_3H_5O.O.C_2H_3O)_2$.	$C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$.
51,7 % C	49,6 % C
6,9 „ H	6,4 „ H

Mithin ist der gegen 260° siedende Körper als ein polymerer Essigsäure-Epihydrinäther zu betrachten. Eine Bestätigung hierfür bietet der Umstand, dass der Körper durch längeres und hohes Erhitzen in reichlicherer Menge gebildet wird; ferner wurde derselbe durch Verseifen in Diglycid $(C_3H_5O.OH)_2$ überführt. Sein spec. Gewicht wurde bei 20° zu 1,204 gefunden, während für Glycerintriacetin das spec. Gewicht 1,174 angeführt wird.

Epihydrinalkohol (Glycid). Durch Verseifen des Essigsäureaethers erhielt v. Gegerfelt den Epihydrinalkohol als eine bei 161°—163° siedende Flüssigkeit. Bei Wiederholung dieser Reaction wurde gefunden, dass Aetznatron und Aetzkali schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch auf den Ester einwirken. Es ist daher geboten, denselben mit absolutem Aethyläther zu verdünnen und dann gepulvertes Alkali sehr allmählich unter Abkühlen zuzufügen; zur Vollendung der Reaction erwärmt man zuletzt einige Zeit im Wasserbade. Das Product wird mit Aether ausgezogen und die Lösung verdampft. Hierbei ergab es sich, dass bei Anwendung von Aetzkali nur Glycerin entsteht. Dagegen konnte mittelst Aetznatron in der That der zuerst von v. Gegerfelt erhaltene Epihydrinalkohol gewonnen werden. Die verschiedene Wirkung des Aetzkali und Aetznatron auf den Essigsäure-Epihydrinäther erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass das gebildete Natriumacetat, welches bekanntlich stark Wasser entziehend wirkt, die weitere Umwandlung des Epihydrinalkohols in Glycerin durch Spuren von Feuchtigkeit verhindert.

Der Epihydrinalkohol $C_3H_5O.OH$, von Reboul Glycid genannt, bildet eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, die bei 160° siedet und sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löst. Mit Wasser erhitzt bildet er Glycerin. Aus ammoniakalischer Silberlösung reducirt er, wie erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Silber.

Aus dem polymeren Essigsäure-Epihydrinäther wurde in gleicher Weise durch Verseifen mit Aetznatron eine bei 250°—255° siedende Flüssigkeit erhalten, die sich mit dem schon mehrfach dargestellten Diglycid $(C_3H_5O.OH)_2$ als identisch erwies.

0,3350 Grm. gaben 0,5869 Grm. CO_2 und 0,0214 Grm. H_2O, entsprechend 47,7 % C und 8,6 % H.

Berechnet für $(C_3H_5O.OH)_n$ 48,6 % C und 8,1 % H.

Die Condensation der Epihydringruppe entspricht ganz der mittelst des Bromides bewirkten Umwandlung von Aethylenoxyd in Diäthylenoxyd.

Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin;

von V. v. Richter.

Das Epichlorhydrin ist isomer mit dem Monochloraceton und mit einem Körper C_3H_5ClO, den Barbaglia durch Einwirkung von Chlor auf Isobutylaldehyd erhielt.[1]) Aus diesem Chlorproduct stellte Barbaglia durch Kochen mit Salpetersäure eine interessante krystallinische Substanz dar, von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_4ClNO_2$, welche nach ihm möglicher Weise als eine Nitrosoverbindung aufzufassen ist.

Es erschien von Interesse, zu versuchen, ob nicht aus dem isomeren Epichlorhydrin eine ähnliche Substanz erhalten werden kann. Es ergab sich, dass, während in der Kälte das von Henry beschriebene[2]) Chlornitro- und Chlordinitrohydrin $C_3H_5Cl(O.NO_2)_2$ gebildet wird, beim Kochen mit Salpetersäure ausschliesslich eine Monochlormilchsäure entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH \\ CH_2 \end{array} \!\!>\!\! O \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH.OH \\ CO.OH \end{array}$$

Zur Gewinnung dieser schön krystallisirenden Chlormilchsäure empfiehlt sich folgendes Verfahren. Je 5 Gr. Epichlorhydrin werden in 3—4 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Es

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 321.

[2]) Das. 3, 347.

tritt eine heftige Reaction unter Entwickelung von Nitrodämpfen ein, nach deren Beendigung man noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch von Chlorpikrin auftritt. Das Product wird dann in Wasser gegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt eine dicke Flüssigkeit, die noch immer Chlornitrohydrin enthält und daher in Wasser sich nur theilweise löst. Die wässerige Lösung, abermals mit Aether ausgeschüttelt, giebt einen dicken Syrup, der über Schwefelsäure bald krystallinisch erstarrt.

Die so gewonnene rohe Monochlormilchsäure enthält in geringer Menge Oxalsäure beigemengt, von welcher sie durch Behandeln mit Calciumcarbonat getrennt wird; das lösliche Calciumsalz wird dann mit Schwefelsäure übersättigt, und die Lösung mit Aether extrahirt etc. Die so gereinigte Säure erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse; beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt sie in schön ausgebildeten grossen flachen Prismen. Die Säure ist an der Luft etwas zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 77—78°. Die Elementaranalyse bestätigte die Substanz als eine Monochlormilchsäure.

1) 0,4020 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4325 Grm. CO_2 und 0,1500 Grm. H_2O.

2) 0,4012 Grm. gaben 0,4560 Grm. $AgCl$ = 0,1122 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_3H_5ClO_3$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_3	36	28,9 %	29,2	—
H_5	5	4,0 „	4,1	—
Cl	35,5	28,4 „	—	27,9

Die Entstehung der Monochlormilchsäure aus Epichlorhydrin lässt es nicht zweifelhaft, dass ihr die Structurformel $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ zukommt.

Das Calciumsalz der Säure wurde mittelst Calciumcarbonat dargestellt und bildet nach dem Eindampfen der Lösung einen dicken, nicht krystallisirbaren Gummi, der sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz in weissen Flocken ab. Es erwies sich indessen als Calcium-

chlorid-haltig, indem beim Eindampfen des Calciumsalzes eine theilweise Zersetzung eintrat.

Eine Chlormilchsäure von vielleicht derselben Structur ist vor Kurzem von Werigo und Melikoff[1]) durch Erhitzen von Glycerinsäure mit Chlorwasserstoffsäure als ein dicker Syrup erhalten worden. Auch sie fanden, dass das Bariumsalz leicht Zersetzung erleidet.

---

5. Zur Synthese der Ketonsäuren;

von P. Hofferichter.

Nachstehende Untersuchung, schon vor längerer Zeit begonnen und abgeschlossen, wurde in der Absicht unternommen, durch Vermittelung der Säurecyanide zur Synthese von Ketonsäuren zu gelangen[2]). Von Gesichtspunkten ausgehend, die damals dargelegt worden, bezweckten sie speciell die Darstellung der Trichloracetylcarbonsäure $CCl_3.CO.CO_2H$ aus der Trichloressigsäure. Seitdem ist von Claisen auf demselben Wege die Benzoylcarbonsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ und die Acetylcarbonsäure $CH_3.CO.CO_2H$, die sich mit der bekannten Brenztraubensäure identisch erwies, dargestellt worden, und kann daher die Gewinnung der Trichloracetylcarbonsäure nur als eine weitere Bestätigung der zuerst von Claisen effectuirten schönen Synthesen dienen.

Darstellung des Trichloracetylcyanides $CCl_3.CO.CN$. Dieselbe wurde zuerst mittelst des Trichloracetylchlorides auszuführen versucht; es erwies sich aber, dass das Chlorid nur äusserst schwierig reagirt. Es wurde mit Cyansilber, Cyanquecksilber und mit den Doppelcyaniden, ohne und mit Verdünnungsmitteln (Aether, Benzol) bei Temperaturen bis zu 250° operirt, — stets aber resultirten nur

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 178.

[2]) Das. **10**, 682.

[3]) Vergl. Gal, Ann. Chem. Pharm. **129**, 54.

ganz geringe Mengen des flüssigen Cyanides. Zugleich wurde meist ein weisser krystallinischer Körper erhalten, der bei 140° schmilzt und der Analyse und seinen Eigenschaften nach sich als identisch mit dem später erwähnten festen polymeren Trichloracetylcyanid erwies.

Ein besseres Resultat wurde mittelst des reactionsfähigeren Trichloracetylbromides erhalten. Letzteres wurde durch Einwirkung von Phosphortribromid (2 Mol.) auf reine Trichloressigsäure (3 Mol.) dargestellt. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden aus 450 Grm. Trichloressigsäure 300 Grm. des reinen Bromides, constant bei 139,5 bis 140° siedend erhalten. Dasselbe besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch und raucht stark an der Luft. In Wasser gegossen sinkt es unter und zersetzt sich bald sehr energisch. Sein specif. Gewicht bei 15° wurde zu 1,900 (auf Wasser von 15° bezogen) gefunden.

Das Trichloracetylbromid reagirt mit Cyansilber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch, indem sogleich Bromsilber gebildet wird. Zur Darstellung des Cyanides wurde daher Cyansilber (in aequivalenter Menge) allmählich unter Abkühlen hinzugefügt, und zuletzt längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Da das Destillat sich noch als bromhaltig erwies, so wurde es nochmals mit Cyansilber erhitzt. Während der ganzen Reaction findet keine Gasentwickelung statt. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde das Cyanid als eine constant bei 117—119° siedende Flüssigkeit erhalten; nur ganz geringe Mengen destillirten unterhalb und oberhalb dieser Temperatur.

1) 0,3790 Grm. Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0,956 Grm. AgCl = 0,2365 Grm. Cl.

2) 0,5642 Grm. Substanz gaben 1,4248 Grm. AgCl = 0,3524 Grm. Cl.

3) 0,4190 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,5090 Grm. Platinsalmiak und 0,2250 Grm. Platin = 0,0319 Grm. N.

4) 0,4265 Grm. gaben desgleichen 0,5222 Grm. Platinsalmiak = 0,0327 Grm. N.

5) 0,2535 Grm., mit Cu verbrannt, gaben 0,1910 Grm. CO_2 und Spuren von Wasser.

	Berechnet für $CCl_3 . CO . CN$.		Gefunden.		
C_3	36	20,87 %	20,55	—	—
Cl_3	106,5	61,74 „	—	62,40	62,50
N	14	8,11 „	—	7,61	7,66
O	16	9,28 „	—	—	—
		100,00			

Bei der grossen Hygroscopicität des Cyanides und der Schwierigkeit, es völlig vom Bromide zu befreien, ist die Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werthe durchaus erreicht.

Das Trichloracetylcyanid bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmen, blausäureähnlichen Geruch, die Augen stark zu Thränen reizend. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° 1,559. In Aether löst es sich unverändert; mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch unter starker Wärmeentwickelung in Trichloressigsäure und Cyanwasserstoff. Concentrirte Kalilauge zersetzt es nur langsam unter Bildung von Cyankalium und Entwickelung von Ammoniak. Eigenthümlich ist das Verhalten des Cyanides an feuchter Luft. Giesst man einige Tropfen auf ein Uhrgläschen, so erstarren dieselben nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse, die aber sehr bald wieder zu einem Syrup zerfliesst, der auch nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr erstarrt. Versuche, den krystallinischen Körper zu isoliren, geben seiner Zerfliesslichkeit wegen keine constanten Resultate. Die gleiche Umwandlung des Cyanides, durch Aufnahme von Wasser, findet schon beim Destilliren statt, indem die Wände der Vorlage sich mit einen Krystallanflug überziehen. Alle Destillationen müssen daher bei möglichstem Abschluss aller Feuchtigkeit vorgenommen werden. Im zugeschmolzenen Rohr bleibt das Cyanid Monate lang unverändert.

Bei andern Darstellungen des Trichloracetylcyanides wurde zur Vollendung der Umsetzung des Bromides mit Cyansilber im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Das durch Destillation abgeschiedene Cyanid trübte sich beim Erkalten und schied in geringer Menge weisse Krystalle ab,

die durch Zusatz von Wasser vermehrt wurden. Es wurden so circa 6 Grm. des krystallinischen Körpers erhalten. Derselbe mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie das flüssige Cyanid.

1) 0,5565 Grm. gaben 1,3865 Grm. $AgCl$ = 61,6 % Cl.

2) 0,3995 Grm. gaben 0,0399 Grm. NH_3 = 8,23 % N.

3) 0,3218 Grm. gaben 0,2431 Grm. CO_2 und Spuren von Wasser, entsprechend 20,6 % C.

Berechnet für $(CCl_3 . CO . CN)_n$: 20,87 % C, 61,74 % Cl und 8,11 % N.

Mithin war neben dem flüssigen Cyanide ein festes polymeres Cyanid entstanden, ähnlich wie auch sonst bei der Darstellung der Säurecyanide feste Polymere erhalten werden. Doch scheint hier die Bildung des festen Körpers von besonderen Bedingungen abzuhängen; bei den unter gewöhnlichem Druck ausgeführten Darstellungen des Cyanides konnte sie nicht wahrgenommen werden.

Das feste Trichloracetylcyanid ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 140° und krystallisirt aus Alkohol-Aether in grossen glänzenden quadratischen Tafeln, die optisch zweiaxig sind und zum rhombischen System gehören. Beim längeren Kochen mit Wasser löst es sich unter Entwickelung von Cyanwasserstoff; mit Kalilauge erwärmt giebt es Ammoniak.

Umwandlung des Trichloracetylcyanides in Trichloracetylcarbonsäure. Da das flüssige Cyanid durch Wasser, wie auch durch Alkalien, unter Blausäure-Abspaltung zerlegt wird, so wurde die Umwandlung in die Säure mittelst Salzsäure ausgeführt.

Es wurde zuerst rauchende Salzsäure von spec. Gewicht 1,2 angewandt und die Substanz mit der doppelten Menge Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen. Nach einiger Zeit beginnt unter Wärmeentwickelung eine lebhafte Reaction, wobei sich weisse Krystalle in beträchtlicher Menge ausscheiden. Nach Beendigung der Reaction und völligem Auflösen des Cyanides, war beim Oeffnen der Röhren kein Druck wahrzunehmen. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. In kaltem Wasser

unlöslich, lösen sie sich leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. In Kaliumcarbonatlösung löst sich der Körper unter CO_2-Entwickelung und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt er reichlich Ammoniak. Beim längeren Kochen mit Wasser löst er sich allmählich auf und spaltet CNH ab. Beim Erhitzen scheint er sich schon bei 80° zu verändern; bei 108—110° schmilzt er unter Zersetzung. Drei sehr nahe übereinstimmende Analysen ergaben 24,5 % C, 1,9 % H, 49,5 % Cl und 6,3 % N. Diese Zahlen entsprechen sehr nahe der complicirten Formel $C_9Cl_6O_5H_8N_2$. Die Substanz ist daher als ein complicirtes Amid- und wahrscheinlich auch CN-haltiges Zwischenprodukt zu betrachten, wie solche auch von Claisen, sowie von Hübner und Buchka bei der Umwandlung der Säurecyanide erhalten wurden.

In der von den Krystallen abfiltrirten Lösung wurde Chlorammonium nachgewiesen und ferner eine andere amidartige Substanz abgeschieden, die bei 125° schmolz.

Es wurde nun die Einwirkung verdünnterer Salzsäure (von spec. Gewicht 1,13) auf das Cyanid untersucht und ganz in derselben Weise wie beim ersten Versuch verfahren. Die Reaction verläuft weit energischer, und in etwa 15 Minuten ist die Auflösung des Cyanides beendet. Wiederum schied sich ein krystallinischer Körper ab, der mit dem oben beschriebenen identisch war. Die Röhren wurden deshalb wieder zugeschmolzen und auf 50—60° erwärmt, bis völlige Lösung der Krystalle eingetreten. Beim Erkalten krystallisirte nur Chlorammonium in den charakteristischen Formen aus. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter Druck Kohlensäure. Die vom Salmiak abfiltrirte Lösung gab mit Aether ausgeschüttelt einen Syrup, der über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrte. Dieselbe schmolz gegen 70°, war stickstofffrei, in Wasser leicht löslich und erwies sich der Analyse und ihren Eigenschaften nach als ein Gemenge von Trichloracetylcarbonsäure mit Trichloressigsäure.

0,4015 Grm. gaben 0,9378 Grm. AgCl = 57,7 % Cl.

Berechnet für $CCl_3.CO.CO_2H$: 55,6 % Cl, für $CCl_3.CO_2H$: 65,1 % Cl.

Bei einem Versuch, die Säure durch Destillation zu trennen, trat unter CO- und CO_2-Entwickelung Zersetzung ein, und es destillirte Trichloressigsäure über.

Bei wiederholten Darstellungen ergab es sich, dass die Umwandlung des Cyanides am Besten mittelst Salzsäure von spec. Gewicht 1,16 bei schwachem Erwärmen (40°—50°) ausgeführt wird. Alsdann findet vollständige Zerlegung des Amidkörpers statt und wird nur wenig Kohlensäure entwickelt. Die durch Aether ausgeschüttelte Säure besteht zum grössten Theil aus Trichloracetylcarbonsäure und enthält nur wenig Trichloressigsäure beigemengt Die völlige Trennung beider Säuren wurde mittelst der Natriumsalze erreicht. Aus der mit Natriumcarbonat nahezu gesättigten Lösung scheidet sich zuerst das Salz der Trichloracetylcarbonsäure in prismatischen Krystallen aus; später erscheinen die grossen Tafeln des trichloressigsauren Natron. Das erstere Salz zeigte über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $CCl_3 . CO . CO_2Na + 2H_2O$. Die daraus durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschiedene Säure krystallisirt in kleinen Prismen, die an der Luft nicht zerfliessen und sich in Wasser leicht lösen. Sie schmilzt bei 89—90° und verdunstet schon über Schwefelsäure. Eine weitere Untersuchung der Trichloracetylcarbonsäure wurde durch den Abgang des Herrn Hofferichter unterbrochen.

---

6. Ueber Salze der Bleisäure;

von O. Seidel.

Das Blei gehört der Grösse seines Atomgewichtes nach zu der Gruppe des Zinns, Siliciums und Kohlenstoffs, deren Verbindungen unverkennbare graduelle Analogien aufweisen. Es war Fremy, der 1844 zuerst zeigte,[1]) dass das sogenannte Bleihyperoxyd mit Basen Salze bildet, die den zinnsauren Salzen SnO_3Me_2 zu vergleichen sind, und dass daher das

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 490.

Bleidioxyd als das Anhydrid der hypothetischen Bleisäure PbO_3H_2 aufzufassen ist. Seitdem sind diese Verbindungen kaum mehr untersucht worden, und erschien es von Interesse, die Untersuchungen von Fremy zu wiederholen und zu ergänzen, um weitere Daten für die Analogie der Bleisäure mit der Zinnsäure festzustellen und eventuell einen Isomorphismus ihrer Verbindungen nachzuweisen.

Es wurde zuerst das bleisaure Kali, als das best charakterisirte Salz dargestellt. Es empfiehlt sich hierzu Kalihydrat mit sehr wenig Wasser in einem Silbertiegel zu schmelzen und reines Bleidioxyd in kleinen Portionen einzutragen. Dasselbe löst sich vollständig zu einer grünen Schmelze auf. Die Ausscheidung von gelbem Oxyd, wie es Fremy angiebt, findet nur bei sehr starkem Erhitzen oder bei Anwendung von ganz wasserfreiem Aetzkali, wobei zugleich etwas Sauerstoff entwickelt wird, statt. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst; bei viel Wasser scheidet sich durch Zersetzung des bleisauren Kalis Bleidioxyd aus. Beim Verdunsten der alkalischen Lösung über Schwefelsäure, am Besten im Vacuum, scheiden sich wohlausgebildete, farblose und durchsichtige Kryställchen bis zu 6 Mm. Länge aus. Dieselben wurden zwischen Papier abgepresst und zeigten genau die von Fremy angegebene Zusammensetzung: $PbO_3K_2 + 3H_2O$. Der Wassergehalt lässt sich nicht direct durch Gewichtsverlust bestimmen, da das letzte Molecül Wasser erst in der Glühhitze entweicht, wobei zugleich Sauerstoff entwickelt wird.

Fremy giebt an, dass die Krystalle Rhomboëder darstellen. Nach einer Untersuchung von Dr. Klien sind sie quadratisch, und zwar Combinationen eines Octaëders von 104° 32′ Endkanten- und 119° 52′ Seitenkantenwinkel mit dem erstern stumpferen Octaëder. Ausserdem treten das Prisma erster und zweiter Ordnung und die Geradendfläche auf. Das Axenverhältniss a:c ist gleich 1:1,2216. Mithin scheint das bleisaure Kali nicht mit dem analog zusammengesetzten zinnsauren Kali isomorph, da letzteres nach Einigen rhomboëdrisch, nach Andern monoklin krystallisiren soll.

Die Krystalle sind an der Luft nicht zerfliesslich, wie

Fremy angiebt, sondern verwittern sehr rasch und bräunen sich durch Ausscheidung von Bleidioxyd. Durch Wasser werden sie sogleich in derselben Weise zersetzt; in nicht zu verdünnter Kalilauge lösen sie sich unverändert.

In gleicher Weise wie das Kaliumsalz wurde das bleisaure Natron dargestellt. Da dasselbe in seiner Mutterlauge verhältnissmässig schwer löslich ist, so scheidet es sich schon beim Erkalten der Lösung als feines Krystallpulver ab, welches unter dem Mikroskop ähnliche Formen wie das Kaliumsalz zeigt. Trotz mehrfacher Analysen gelang es nicht, constante Zahlen für das Natriumsalz zu erhalten, da dem feinen Krystallpulver stets Natriumcarbonat anhaftet. Auch Fremy giebt für dasselbe keine Zusammensetzung an.

Nach der Angabe von Fremy sollen beim Versetzen der Lösung von bleisaurem Kali mit alkalischen Lösungen von Thonerde und Zinnoxyd Niederschläge gefällt werden, die aus den bleisauren Salzen dieser Metalloxyde bestehen. Es scheint, dass diese Angaben nur auf einem Analogieschlusse beruhen, entsprechend den bei der Bildung des bleisauren Bleioxydes beobachteten Verhältnissen. Wiederholte Versuche ergaben folgendes Resultat. Bringt man mässig concentrirte Lösungen von bleisaurem Kali und z. B. Zinnoxydkali zusammen, so tritt keinerlei Fällung ein. Vermengt man möglichst concentrirte Lösungen, so krystallisirt in einigen Stunden bleisaures Kali aus. Dieses Verfahren eignet sich vortrefflich, um in kurzer Zeit deutlich ausgebildete Krystalle von bleisaurem Kali von 2—3 Mm. Durchmesser zu gewinnen. Fügt man zu der Lösung von Zinkoxyd und Bleisäure 4—5 Vol. Wasser, so opalisirt die Flüssigkeit schwach, scheidet aber auch nach 24 Stunden keinen Niederschlag ab.

Ferner ergab sich, dass beim Kochen der alkalischen Lösung von bleisaurem Kali mit den in Alkalien löslichen Oxyden (wie Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd) im festen Zustande und in geringem Ueberschuss alle Bleisäure als Bleidioxyd ausgefällt wird, während diese Oxyde in Lösung gehen.

Kocht man die Lösung von bleisaurem Kali mit in Kali unlöslichen Oxyden, wie Kalk, Baryt, Magnesia, so verbindet sich die Bleisäure mit den Oxyden zu unlöslichen bleisauren Salzen. Wendet man die Oxyde in einigem Ueberschusse an, so wird alle Bleisäure ausgefällt und in Lösung findet sich nur Aetzkali; die Bleisäure verhält sich somit hierbei ganz analog der Thonerde. Die entstandenen Salze bilden homogene Pulver — mit Kalk ein gelbbraunes, mit Baryt ein graues, mit Magnesia ein braunes. Ihrer Bildungsweise nach konnten sie nicht die reinen chemischen Verbindungen darstellen; die Analysen zeigten jedoch, dass dieselben sehr annähernd auf ein Molekül Bleidioxyd ein Molekül der Oxyde enthalten. Beim Erhitzen geben diese Plumbate Wasser ab.

Von grösserem Interesse ist das bleisaure Bleioxyd. Fremy giebt an, dass beim Vermengen der alkalischen Lösungen von bleisaurem Kali und Bleioxyd sogleich ein gelbbrauner Niederschlag entsteht, der das Hydrat der Mennige Pb_3O_4 darstellen soll. Demnach wäre die Mennige als das Bleisalz der normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ zu betrachten. Es ergab sich, dass der braune Niederschlag nur aus sehr verdünnten Lösungen sogleich ausgeschieden wird, während aus concentrirteren Lösungen erst nach mehreren Stunden sich ein rother körniger Niederschlag ausscheidet. Beide Producte sind identisch, stellen aber nicht das Hydrat der Mennige, sondern das des Sesquioxydes Pb_2O_3 dar.

Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dass zuerst durch Kochen der Substanz mit Salzsäure der Hyperoxyd-Sauerstoff chlorometrisch bestimmt und dann aus der Lösung das Blei als Bleisulfat mit allen Cautelen gefällt wurde. Der Wassergehalt liess sich durch Erhitzen der Substanz unter der Rothgluth bestimmen, wobei, wie constatirt wurde, kein Sauerstoff entwich.

0,392 Grm. Substanz gaben 0,01225 Grm. Hyperoxyd-Sauerstoff und 0,459 Grm. Bleisulfat = 0,3136 Grm. Blei. Letzteren entsprechen 0,0242 Grm. Oxyd-Sauerstoff.

0,547 Grm. verloren beim Erhitzen 0,0565 Grm. Wasser.

	Berechnet für $Pb_2O_3 + 3H_2O$.	Gefunden.
Pb_2	80,23 %	80,00
O_2	6,20 „	6,18
O	3,10 „	3,13
$3H_2O$	10,47 „	10,33

Um sich zu vergewissern, dass auch unter anderen Bedingungen nicht Mennige, sondern Bleisesquioxyd gefällt wird, wurde zu einem bedeutenden Ueberschuss von alkalischer Bleioxydlösung (dargestellt durch Lösen von reinem Bleioxyd in schmelzendem Kali) bleisaures Kali hinzugefügt. Es entstand auch hier allmählich ein rother Niederschlag, der in derselben Weise analysirt wurde.

0,422 Grm. Substanz gaben 0,0130 Grm. Hyperoxyd-Sauerstoff, entsprechend 3,08 %.

0,422 Grm. Substanz gaben 0,495 Grm. Bleisulfat = 0,338 Grm. Blei, entsprechend 80,14 %.

Es war also auch in diesem Falle, wo der Ueberschuss des alkalischen Bleioxydes die günstigste Bedingung für die Bildung der Mennige $\overset{IV}{PbO_4}Pb_2$ bietet, nur Sesquioxyd entstanden.

Um das Verhalten der Substanz bei Temperaturerhöhung zu prüfen, wurden 0,6855 Grm. derselben, über Schwefelsäure getrocknet, zunächst auf 110° erhitzt. Es war Gewichtsverlust zu constatiren, und die Verbindung erschien braun. Ein constantes Gewicht zeigte dann die Verbindung zwischen 160°—170°, welches sich auch bis 190° nicht änderte. Der Wasserverlust betrug 0,024 Grm. = 3,5 % Wasser, entsprechend einem Molekül, während nach der obigen Formel sich 3,49 % Wasser berechnen. Diese erhitzte Substanz wurde dann, wie oben, analysirt und 83,00 % Blei und 3,19 % Hyperoxyd-Sauerstoff gefunden. Der Formel $Pb_2O_3 + 2H_2O$ entsprechen 83,13 % Blei und 3,21 % Sauerstoff.

Nach alle diesem erscheint die Angabe von Fremy, dass das gefällte bleisaure Bleioxyd Mennige darstellt, als irrthümlich; vielmehr hat es die Formel Pb_2O_3 und ist als das Bleisalz der Metableisäure PbO_3H_2 aufzufassen:

PbO_3K_2 giebt PbO_3Pb.

Das gefällte bleisaure Bleioxyd verändert sich nicht merklich an der Luft und unterscheidet sich danach von dem von Winkelblech[1]) und Hausmann[2]) durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Bleisalze dargestellten Sesquioxyde, welches nach Hausmann an der Luft Kohlensäure anziehen soll.

In Salzsäure löst sich das Bleiplumbat vollständig, indem namentlich beim Erwärmen Chlor entweicht. Salpetersäure und Essigsäure scheiden Bleidioxyd ab. Oxalsäure wird unter lebhafter Reaction zu Kohlensäure oxydirt, indem Bleioxyd zurückbleibt:

$$Pb_2O_3 + C_2O_4H_2 = 2\,PbO + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Kocht man das bleisaure Bleioxyd mit Kalilauge, so löst sich zunächst Bleioxyd mit Leichtigkeit auf, während Bleidioxyd zurückbleibt; letzteres wird bei längerem Kochen ebenfalls gelöst. In gleicher Weise verhält sich gegen Kalilauge auch die Mennige.

Es sei noch der vergeblichen Versuche erwähnt, das Bleitetrachlorid oder seine Doppelsalze mit anderen Chlormetallen zu isoliren. Es wurde constatirt, dass sich gefälltes Bleidioxyd in kalter Salzsäure ohne Chlorentwickelung löst, und dass nach dem Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, auch nach langem Stehen, kein Niederschlag entsteht.

---

7. Zur Synthese der geschlossenen Benzolkette.

Kaum ist je eine Hypothese für die Wissenschaft so fruchtbar gewesen, als die klassische Benzolhypothese von Kekulé, nach welcher die sechs Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden. Die wenigen synthetischen, gleichsam zufälligen Bildungsweisen des Benzolkerns

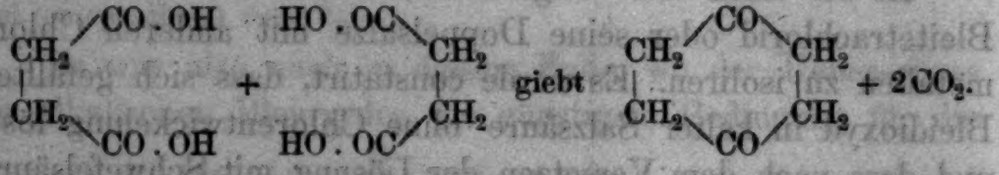
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 21.
[2]) Das. **91**, 235.

(aus Aceton, Allylen, Brenztraubensäure und Acetessigester) schliessen indessen auch die Annahme einer anderen, etwa der viel discutirten, räumlich prismatischen Anordnung der den Benzolkern constituirenden Kohlenstoffatome nicht aus. Es erschien daher erwünscht, solche directe Synthesen des Benzolkerns, aus welchen sich unmittelbar die Bindung der Kohlenstoffatome ergiebt, aufzufinden und eventuell auch in dieser Hinsicht die Annahme von Kekulé definitiv zu bebestätigen.

Von den zahlreichen zu diesem Zweck ausgeführten Versuchen sei nur folgender erwähnt, der zu einem theilweisen Erfolge geführt hat.

Wie aus den einbasischen Säuren die gewöhnlichen Ketone gebildet werden, so erschien es wahrscheinlich, dass durch einen ganz analogen Prozess aus den zweibasischen Säuren durch Destillation ihrer Salze Doppelketone mit einer ringförmigen Verkettung der Kohlenstoffatome entstehen können. So könnte die Bernsteinsäure das Diäthylendiketon geben:



Aus solchen Diketonen wäre dann leicht der Uebergang zu wahren Benzolderivaten möglich.

Zur Ausführung dieser Synthesen wurden die Salze der Bernsteinsäure mit Kali, Natron, Magnesia, Kalk und Blei unter verschiedenen Bedingungen der Destillation unterworfen. Es resultirten stets, in grösserer oder geringerer Menge, dunkel gefärbte Oele, die durch Destillation mit Wasserdampf von harzigen Producten getrennt wurden. Dieselben siedeten im ganzen Intervall des Thermometers und besassen einen scharfen, den höhern Ketonen ähnlichen Geruch. Sie scheinen aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Körpern, wahrscheinlich Ketonen, zu bestehen. Trotz vielfacher Fractionirungen gelang es jedoch nicht, constant siedende Fractionen abzuscheiden. Die zwischen 170—220° innerhalb je 10 Graden siedenden Fractionen enthielten von 84,1 % C

und 10,3 % H bis 82,9 % C und 9,1 % H, entsprechend 5—8 % Sauerstoff. Demnach konnten in ihnen nur 16—27 % des hypothetischen Diketons $C_6H_8O_2$ enthalten sein. Es gelang nicht, dasselbe durch Schütteln mit Natriumsulfit abzuscheiden. Dagegen wurde constatirt, dass in dem wässerigen Antheil des Destillates, wie auch in dem Waschwasser des Oels, ziemlich beträchtliche Mengen Hydrochinon enthalten sind. Dasselbe wurde durch Eindunsten in festem krystallinischen Zustande erhalten, und durch seinen Schmelzpunkt und alle Reactionen festgestellt. In Folge dessen geben die rohen Oele mit Eisenchlorid gekocht meist etwas Chinon. Die Entstehung des Hydrochinons wäre aus dem Diketon, bei der Bildung desselben, leicht zu deuten, entsprechend der Gleichung $C_6H_8O_2 = C_6H_6O_2 + H_2$. Versuche, aus dem destillirten Oel durch Erhitzen mit schwefliger Säure Hydrochinon zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Dagegen zeigte es sich, dass beim Destilliren der bei 160—250° siedenden Fractionen über Zinkstaub ein Product entsteht, aus welchem durch Destillation in recht ansehnlicher Menge Benzol gewonnen wird; letzteres wurde durch Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin nachgewiesen. Seine Entstehung aus dem Diketon entspräche der Gleichung $C_6H_8O_2 + 2Zn = C_6H_6 + 2ZnO + H_2$. Es spricht für dieselbe die beobachtete Entwickelung von Wasserstoff während der ganzen Destillation mit Zinkstaub.

Nimmt man an, wie es mir wahrscheinlich erscheint, dass die ansehnlichen Mengen Hydrochinon und Benzol aus dem Diketon entstehen, so wäre die erstrebte directe Synthese des Benzols erreicht; die kettenartige Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol wäre bewiesen, und alle prismatischen Formeln widerlegt. Ferner ergäbe sich daraus die Parastellung des Hydrochinons und die Auffassung der Chinone als Doppelketone. Weitere Versuche zur Isolirung der Diketone sollen fortgesetzt werden.

Es sei hier noch ein Versuch zur Synthese des Benzols mittelst des Bernsteinsäure-Aethylenäthers $C_2H_4\langle\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}\rangle C_2H_4$ erwähnt. Derselbe wurde mittelst Bromäthylen dargestellt

und siedet gegen 212°. Zugleich entsteht in geringer Menge ein fester Körper, der, wie es scheint, den polymeren Aether $C_2H_4\langle^{CO_2.C_2H_4.O_2C}_{CO_2.C_2H_4.O_2C}\rangle C_2H_4$ darstellt. Es konnte bis jetzt aus dem Monoäthylenäther kein Benzolderivat gewonnen werden, auch nicht durch Destillation mit Zinkstaub. Solche geschlossene Aether, wie ich sie nennen möchte, deren bis jetzt nur sehr wenige bekannt sind, beanspruchen insofern ein Interesse, als sie ein Mittel abgeben, um die räumliche Lagerung, oder richtiger die Wirkungssphäre der Atome vergleichungsweise zu bestimmen. Es fragt sich z. B., ob es möglich ist, den Bernsteinsäure-Methylenäther darzustellen, oder ob nur der Dimethylenäther existiren kann. Es sei an das Piperonal $C_6H_3(CHO)\langle^{O}_{O}\rangle CH_2$ und die Piperonylsäure erinnert, in welchen das Methylen zwei benachbarte Sauerstoffatome bindet. Versuche sind im Gange, die Methylen- und Aethylenäther der drei isomeren Dioxybenzole darzustellen.

Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Phenolnatron;

von

Hermann Ost.

Während aus Phenolkalium und Kohlensäure bei Temperaturen unter 180° immer Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure neben einander entstehen, hat man aus Phenolnatron unter allen Umständen bisher nur die Bildung von Salicylsäure beobachtet. Genaue Versuche haben mich gelehrt, dass aus reinem, kalifreiem Phenolnatron und Kohlensäure zuweilen sehr kleine Mengen Paraoxybenzoësäure neben Salicylsäure entstehen können, namentlich bei niederer Temperatur. Auch Spuren (α-)Phenoldicarbonsäure bilden sich bei längerer Einwirkung der Kohlensäure schon bei 160°. Beide Säuren, Paraoxybenzoësäure und Phenoldicarbonsäure finden sich nach Ausscheidung der Salicylsäure in den Mutterlaugen.

Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur electrochemischen Theorie.

Eine historisch-kritische Studie

von

Albrecht Rau.

Die Substitutionserscheinungen hatten das elektrochemische System in bedrohlicher Weise erschüttert. In dem Begriffe der Paarung glaubte Berzelius einen Ausweg gefunden zu haben, um diese merkwürdigen Thatsachen mit den Grundsätzen der elektrochemischen Theorie zu vereinbaren. So betrachtete er, um nur ein Beispiel anzuführen, die Trichloressigsäure als mit Kohlensesquichlorid gepaarte Oxalsäure oder — um eine uns geläufigere Vorstellung anzuwenden — er leitete sie ab von zwei Molekülen Oxalsäure, in deren einem Molekül der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt war. Die Formel der wasserfreien Oxalsäure war ΘO_3 und demgemäss die der Trichloressigsäure (Chloroxalsäure) $\Theta O_3 + \Theta \overline{Cl}_3$.[1])

In dem Ersatz des Sauerstoffs durch das analoge Element Chlor erschienen die Principien der elektrochemischen Theorie gewahrt. Es ist bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung, dass Berzelius in der consequenten Uebertragung dieses Gedankens auf die Constitution ähnlicher Verbindungen schliesslich zu Formeln gekommen ist, die selbst seine überzeugtesten Anhänger nicht mehr anzuerkennen vermochten.[2])

Die Essigsäure war Berzelius die Sauerstoffverbindung des Radicals Acetyl $= C_4H_6 + 3O$. Als Melsens die Trichloressigsäure durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure

---

[1]) Lehrbuch der Chemie v. Berzelius. V. Aufl. Bd. 1, S. 632 u. 628. Die Formeln sind hier, wie in allen anderen Fällen, die von dem betreffenden Autor damals gebrauchten.

[2]) Vergl. Kolbe, ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 1. 1854. S. 37.

zurückverwandelt hatte, sprach Berzelius die Vermuthung aus, dass die Essigsäure vielleicht kein Acetylradical enthalte, sondern, analog der Trichloressigsäure, Oxalsäure sei, deren Paarling Methyl bilde. Diese Vorstellung aber stand im Widerspruche mit der Annahme Berzelius', dass die Radicale unveränderliche Atomgruppen seien; aus diesem Grunde und wohl auch aus Mangel an Thatsachen wurde sie von Berzelius nicht weiter verfolgt.[1])

Hier nun ist der Punkt, an welchen Kolbe's erste Arbeiten sich anschlossen, von welchem aus er die Entwicklung der Radicaltheorie in die Hand nahm und weiter ausbildete.

Kolbe hatte (Ann. Chem. Pharm. **54**, 145—188) unter andern die „Chlorkohlenunterschwefelsäure" $\mathrm{HO} + \mathrm{C_2\,\overline{Cl}_3\,S_2\,O_5}$ und aus dieser durch fortschreitende Einwirkung von nascirendem Wasserstoff schliesslich die Methylunterschwefelsäure $\mathrm{HO} + \mathrm{C_2\,H_3\,S_2\,O_5}$ dargestellt. Diese Säuren, bemerkte Kolbe, sind sehr geeignet, „den chemischen Werth des Paarlings in Bezug auf die gepaarte Säure in ein klares Licht zu stellen. Wir sehen darin die Unterschwefelsäure durch Paarung mit ganz indifferenten Körpern einen Grad von Beständigkeit und Vereinigungskraft erlangen, welche sie den stärksten unorganischen Säuren an die Seite zu setzen uns berechtigt. Während die Unterschwefelsäure für sich so leicht in Schwefelsäure übergeht und schon bei 100° zersetzt wird, verträgt sie in Verbindung mit jenen Paarlingen eine Temperatur, welche meist 140° überschreitet, und ist auf nassem Wege durch keines, auch der kräftigsten Oxydationsmittel zu oxydiren."

„Diese gepaarten Säuren zeigen ferner darin ein merkwürdiges Verhalten, dass in dem Paarling ein Austausch der Elemente, nämlich des Chlors gegen Wasserstoff, vor sich geht, wobei die Unterschwefelsäure weder ihren sauren Charakter verliert, noch ihre Sättigungscapacität ändert. Sie schliessen sich in dieser Hinsicht eng an die Chloressigsäure und Essigsäure an, und leiten auf eine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen,

[1]) Kolbe, daselbst S. 38.

welche vielleicht auch auf viele andere organische Säuren Anwendung findet."

Bezüglich der Ansicht Berzelius', dass die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, bemerkt Kolbe: „sie wird durch die Existenz und das analoge Verhalten der beschriebenen gepaarten Unterschwefelsäuren auf eine überraschende Weise unterstützt und, wie mir scheint, aus dem Bereich der blossen Hypothese zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhoben. Denn wenn anders die Chlorkohlenoxalsäure eine der Chlorkohlenunterschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung hat, so müssen wir das der Methylunterschwefelsäure correspondirende Glied, die Essigsäure, gleichfalls für eine gepaarte Säure halten und als Methyloxalsäure: C_2H_3, C_2O_3 zusammengesetzt betrachten."

Mit diesen Untersuchungen hatte also Kolbe der Paarungstheorie eine exacte Grundlage verliehen; zugleich aber erhob er sich hier zu selbständigen Anschauungen: die Idee von der Veränderlichkeit der organischen Radicale hatte bei ihm bereits Wurzel geschlagen; gleichwohl war dieselbe noch nicht zur vollen Ueberzeugung geworden; denn an einer anderen Stelle glaubt er die Thatsache der beobachteten Substitution noch durch die Annahme erklären zu können, dass das Kohlensuperchlorür, Formylsuperchlorür, Elaylchlorür und Methyl nur isomorphe Verbindungen seien.

Zur vollen Klarheit gelangte Kolbe fünf Jahre später. In seiner Abhandlung „über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale" [1]) nimmt Kolbe mit der Radicaltheorie diejenigen Modificationen vor, welche die gewissenhafte Berücksichtigung der Substitutionserscheinungen nothwendig gemacht hatte; zugleich aber ordnet er von dem nunmehr gewonnenen Standpunkt die organischen Verbindungen, welche hierbei in erster Linie betheiligt waren.

Kolbe sagt dort: Berzelius und mit ihm die Mehrzahl der deutschen Chemiker habe an der Existenz zusammengesetzter Radicale festgehalten und dieselbe durch die geglückte Isolirung des Cyans und Kakodyls für thatsächlich

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1850, **75**, 211—239.

erwiesen erachtet; dabei aber habe Berzelius gegen die Angriffe der Anhänger der Substitutionstheorie hartnäckig den Grundsatz vertheidigt, dass die organischen Radicale unveränderliche Atomgruppen seien, dass Substitutionen in denselben ohne wesentliche Veränderung ihrer chemischen Constitution überhaupt nicht, am wenigsten aber Substitutionen des positiven Wasserstoffs durch Elemente mit so hervorragend negativen Eigenschaften, wie Chlor, Brom, Sauerstoff etc. stattfinden könnten, und dass die Annahme sauerstoff- oder chlorhaltiger organischer Radicale mit den Principien der elektrochemischen Theorie im Widerspruch stände.

Dem gegenüber erklärt Kolbe: Es stehe ausser Zweifel, dass die Radicaltheorie in ihrer bisherigen Gestalt nicht mehr ausreiche, die unzähligen, durch sogenannte Substitution hervorgebrachten Metamorphosen auf eine angemessene Weise zu erklären, und dass man bei längerem Festhalten an der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radicale den eben durch die Radicaltheorie gewonnenen sicheren Boden immer mehr verliere. Die Thatsachen drängten vielmehr fast gewaltsam zu der Ansicht hin, dass die organischen Radicale veränderliche Atomgruppen seien, in denen Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. an die Stelle von Wasserstoffäquivalenten treten könnten, wobei die moleculare Gruppirung ihrer Atome unverändert bleibe; hierdurch entständen secundäre Radicale, welche zum Theil noch mit ähnlichen Eigenschaften begabt seien, wie die primären.

In dem engen Rahmen, der mir hier beschieden ist, muss ich es mir versagen, mehr von dem Inhalte dieser Abhandlung darzulegen; ich werde dies an einem anderen Orte nachholen. Aber eine Idee muss ich noch erwähnen, die damals von fundamentaler Bedeutung war und es im gewissen Sinne noch heute ist. Kolbe spricht dort mehrmals die Ansicht aus, dass die Rolle des Paarlings im Vergleich zu dem damit gepaarten Körper eine nur untergeordnete sei, und dass derselbe einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Natur der Verbindung ausübe.

Man kann diese Ansicht theilweise noch als einen Rest der Berzelius'schen Paarungstheorie nach jener Seite hin auffassen, nach welcher sie sich die Erklärung oder Vereinbarung der Substitutionserscheinungen mit der electrochemischen Theorie zum Ziele gesetzt hatte. Die Substitutionen als Ausnahmeerscheinungen zu betrachten, das tritt bei Berzelius oft unverkennbar zu Tage. Das spöttische Wort Kekulé's: „Was widersinnig gewesen, so lange man es ohne Hypothese betrachtet hatte, wurde „„überraschend klar und einfach"", nachdem man die Hypothese der Paarlinge hinzu gethan hatte"[1]), ist nicht ohne alle Berechtigung; aber unvorsichtig ist es, mit Steinen zu werfen, wenn man in einem Glashause wohnt.

Auch Kolbe mochte vielleicht die Ansicht hegen, dass die Substitutionen dem Verständnisse näher gerückt würden, wenn man dem Paarling eine möglichst unbedeutende Rolle zuschrieb. Aber man würde doch sehr ungerecht und kurzsichtig verfahren, wollte man damit die Idee der Paarlinge für erschöpfend charakterisirt ansehen; sie war etwas besseres und weiter tragendes: sie hat uns das Wesen von den fetten Säuren, von den Aldehyden, von den Alkoholen erschlossen, und wenn wir heute die Essigsäure als Methyl-, die Propionsäure als Aethyl-, die normale Buttersäure als Propyl-Carbonsäure erkennen und ansprechen, so ist damit der Einfluss der Kolbe'schen Paarlinge auf die Entwicklung unserer Wissenschaft nur flüchtig angedeutet.

Kolbe interpretirte dann weiter das Kakodyl als ein gepaartes Radical, „in welchem zwei Aequivalente Methyl den Paarling von 1 Aequivalent Arsen ausmachen."

Diese Interpretation war so einfach und so überzeugend, dass sie ohne Widerspruch aufgenommen wurde. Aber gerade dieser Umstand, scheint mir, ist für die nachmalige Beurtheilung der Paarungstheorie verhängnissvoll gewesen. Man mochte damals glauben, in der Idee der Paarlinge und der

---

[1]) Lehrbuch d. organischen Chemie 1867. Zweiter unveränderter Abdruck. Bd. 1, 74.

Paarung ein universelles Princip gefunden zu haben, mit welchem man alles erklären und deuten könne.

Aber das waren eben die Paarlinge nicht; auf die anfänglich widerspruchslose Aufnahme folgte die Verkennung. Gerade von diesem Punkte aus trieb die classische Chemie eine neue Blüthe, deren Früchte heute noch nicht alle gereift sind. Es war kein geringerer als Frankland, der langjährige Freund und Mitarbeiter Kolbe's, welcher hier die Paarungstheorie angriff, der nachwies, dass der Paarling keineswegs seinen Einfluss auf die Natur der gepaarten Verbindung verleugne. Er erklärte: Kolbe habe zwar das Kakodyl als ein mit zwei Atomen Methyl gepaartes Arsen angesehen; so lange nun das Kakodyl den einzigen Fall einer metallhaltigen organischen Verbindung bildete, habe sich diese Ansicht über seine rationelle Constitution nicht bestreiten lassen, da dieselbe mit den Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen des Kakodyls im Einklange stand. „Aber jetzt," fügt er mit fast polemischer Schärfe hinzu, „wo wir mit den Eigenschaften und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt sind, zeigen sich Verhältnisse, die mir mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht zu streiten scheinen, wenn sie dieselbe nicht als gänzlich unhaltbar nachweisen." [1])

Es werde allgemein angenommen, dass, wenn ein Körper zu einer gepaarten Verbindung werde, sein chemischer Charakter durch Zutreten des Paarlings keine Veränderung erleide; so hätten z. B. die Säuren $C_nH_nO_4$, welche durch Paarung der Radicale C_nH_{n+1} mit Oxalsäure entständen, dasselbe Neutralisationsvermögen, wie die ursprüngliche Oxalsäure. Nehme man also von den metallhaltigen Verbindungen an, dass sie mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle seien, so liesse sich doch erwarten, dass das Verbindungsvermögen dieser Metalle zu Sauerstoff, Chlor u. a. unverändert sein werde. Aber dies sei nicht im Entferntesten der Fall. Wohl bilde das Kakodyl Kakodyloxyd und Kakodylsäure. Das erstere entspreche dem hypo-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 365.

thetischen Arsensuboxyd, welches indess, falls es wirklich existire, keinen bestimmten basischen Charakter zu besitzen scheine. Die letztere entspreche allerdings der arsenigen Säure; aber keine der Arsensäure entsprechende Verbindung lasse sich darstellen; man könne zur Erklärung dieses Umstandes nicht geltend machen, dass die Kakodylsäure durch kräftige Oxydationsmittel, wie sie zur höheren Oxydation nothwendig seien, zerstört werde. Concentrirte Salpetersäure könne über Kakodylsäure destillirt werden, ohne dass diese im mindesten zerstört oder zersetzt würde. Dieselbe Anomalie zeige sich noch hervorstechender am Stannäthyl.

Betrachte man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen, so falle selbst einem oberflächlichen Beobachter die im Allgemeinen darin herrschende Symmetrie auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigten die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten seien, und nach diesen Verhältnissen werde den Affinitäten dieser Körper am besten Genüge geleistet. So habe man nach dem Aequivalentverhältniss 1:3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3; PO_3, PH_3, PCl_3; SbO_3, SbH_3, $SbCl_3$; AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$ u. a.; nach dem Aequivalentverhältniss 1:5 die Verbindungen NO_5, NH_4Cl, NH_4J; PO_5, PH_4J u. a.

Aus den angeführten Beispielen gehe nun zur Genüge hervor, dass eine Gesetzmässigkeit in der Gruppirung der Atome herrsche, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt werde.

„Es war," fährt Frankland fort, „vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die

damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist. Eine solche Annahme konnte nur zu einer Zeit gemacht werden, wo die Thatsachen, auf welche sie gegründet wurde, wenig zahlreich waren, und so wie die Untersuchung der Substitutionserscheinungen fortschritt, wurde jene Annahme unhaltbar und die Fundamentalsätze der elektrochemischen Theorie traten wieder hervor. Die Bildung und Untersuchung der organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, verspricht eine Vermittelung zwischen beiden Theorien bewirken zu helfen, welche so lange die Ansichten der Chemiker entzweiten und die allzu vorschnell als unverträglich betrachtet wurden; denn während es klar ist, dass gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits eben so klar, dass die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektrochemischen Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt."

So werde durch Vereinigung mit 1 Aequivalent Sauerstoff der elektropositive Charakter des Zinkes nahezu aufgehoben. Wenn aber Zink mit 1 Aquivalent Methyl oder Aethyl sich vereinige, so werde sein positiver Charakter durch die hinzutretende Atomgruppe erhöht, anstatt aufgehoben, und die Verbindung zeige jetzt so ausgezeichnete Verwandtschaft zu elektronegativen Elementen, dass sie sich von selbst entzünde. Antimonoxyd habe auch wenig Neigung, sich höher zu oxydiren, aber wenn die darin enthaltenen drei Atome Sauerstoff durch elektropositives Aethyl ersetzt würden, so werde dadurch die Affinität bedeutend erhöht.

Diese Abhandlung Frankland's ist für die Chemie der Gegenwart von fundamentaler Bedeutung, und heute,

nach Verlauf von 25 Jahren, müssen wir bekennen, dass wir über die darin niedergelegten Ideen im Wesentlichen nicht hinausgekommen sind. Was Frankland hier ausspricht, ist das, was heute in allen Lehrbüchern als die Lehre von der chemischen Valenz oder der Sättigungscapacität der Elemente, der einfachen und zusammengesetzten Radicale vorgetragen wird.

Ich möchte hier nun ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die Paarungstheorie nicht, wie man von moderner Seite glauben zu machen sucht, von der Typentheorie „gestürzt" worden ist, sondern dass sie als eine Entwickelungsstufe von ihren Schöpfern erkannt wurde. Die Erweiterung der Idee von den Paarlingen führte zu der Erkenntniss der Sättigungscapacität der Grundstoffe, beide stehen in einem genau nachweisbaren genetischen Verhältniss. Allerdings knüpft die Idee der Valenz an die der Paarlinge zunächst nur kritisch an: Frankland zeigt, dass diese nicht schlechthin gültig ist, dass ihr kein universelles Princip inne wohnt, aber er „stürzt" sie keineswegs, er weist nur den darin enthaltenen einseitigen Gedanken auf und erhebt alsdann mit Hineinnahme des richtig Erschauten die Idee der Paarlinge zur Erkenntniss der Valenz der Elemente. Es ist dies ein Act der Resorption und nicht der Revolution.

Von dem Standpunkte der damaligen Zeit mochte dies allerdings wie ein „Sturz" aussehen; aber dem ist nicht so; die Entwicklung der Ideen schreitet stets in der eben bezeichneten Weise fort; jede neue Erkenntniss steht mit der ihr vorangehenden zunächst in einem kritischen Verhältniss, indem sie das Ungenügende, Einseitige, Dogmatische in dieser nachweist; nichts desto weniger ist sie erzeugt auf demselben Boden, wird sie ernährt und getragen von demselben Grundgedanken. Aber die Entwicklung der Begriffe in den Naturwissenschaften schreitet nicht blos auf dem Wege der Logik und Dialektik fort — hierin unterscheiden sie sich scharf von der älteren Philosophie — sondern sie ist abhängig von den Thatsachen; deshalb konnte Kolbe's Idee der gepaarten Verbindungen auch nur so lange richtig sein, als das

Kakodyl den einzigen Fall einer solchen metallhaltigen organischen Verbindung bildete.

„Am Anfang," sagt Liebig, „sind die Thatsachen, welche ein Begriff in sich schliesst, unbestimmt und ihrer Zahl und ihrem Umfange nach nicht bekannt, und es folgt hieraus von selbst, dass die ersten Erklärungen weder bestimmt, noch begrenzt sein können, und dass sie sich in eben dem Verhältniss ändern müssen, als die Thatsachen näher ermittelt und die unbekannten Thatsachen entdeckt und in denselben eingeschlossen werden; die früheren Erklärungen sind demnach nur relativ falsch und die späteren nur darum richtiger, weil der Inhalt der Begriffe von den Dingen weiter, bestimmter und schärfer geworden ist. Dies geschieht in einer gewissen Aufeinanderfolge. Kein später entwickelter Begriff kann der Zeit nach einem früheren vorausgehen, und wenn dies geschieht, so ist er wirkungslos, weil es ihm an Inhalt mangelt." (Die Entwicklung der Ideen in den Naturwissenschaften.)

Die wahre Geschichtschreibung hat die Aufgabe, dieses genetische Verhältniss nachzuweisen. Das, was in der betreffenden Zeit als Widerspruch erscheint, erkennt sie als congruente Idee. Die Zeit heilt alle Wunden, auch die, welche dem berechtigten Selbstgefühl des Forschers geschlagen werden. Was der Raum für die Strahlen des Lichtes ist, das ist die Zeit für die Ideen. Ideen, die uns heute noch die grösste Divergenz zu besitzen scheinen, erkennt vielleicht schon die nächste Generation als parallele.[1])

Die Aussprüche Frankland's beweisen klar, dass er den elektrochemischen Verhältnissen nach wie vor den grössten Einfluss auf die Natur der Verbindungen zuschreibt. Aber dennoch wurde der Satz: „dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt werde" von Kolbe beanstandet.

---

[1]) Vergl. meine Schrift: Die Entwicklung der modernen Chemie, S. 61—65.

In seinem Lehrbuche (Bd. 1, S. 23) sagt Kolbe: „Frankland hat folgern zu dürfen geglaubt, dass in dem Kakodyl, Stibmethyl, Stannäthyl u. a. eine wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch eben so viele Atome Methyl oder Aethyl stattfinde, mit anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure sei, welche 2 Atome Methyl an der Stelle von 2 Atomen Sauerstoff enthalte, und dass das Stannäthyloxyd nach der rationellen Formel $Sn\begin{cases}C_4H_5\\O\end{cases}$ zusammengesetzt betrachtet werden müsse, worin sich die Substitution von 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Aethyl ausspricht. So wenig man dieser Annahme beistimmen kann, so lässt sich doch nicht bezweifeln, dass hier eine Gesetzmässigkeit obwaltet."

Vergleicht man nun weiter die Formel, welche Frankland vorgeschlagen hatte, so erweist sich der Einwand Kolbe's als in einem gewissen Grade berechtigt. Frankland formulirte z. B. in folgender Weise:

Unorganische Typen.	Metallhaltige organische Derivate.
$As\begin{cases}S\\S\end{cases}$	$As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$ Kakodyl.
$As\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$	$As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{cases}$ Kakodyloxyd.
$As\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$	$As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\\O\end{cases}$ Kakodylsäure.

etc.

Es war durch Berzelius Sitte geworden, die elektropositiven Elemente und Verbindungen den elektronegativen vorzusetzen, so schrieb man z. B. stets KO, NO_5; diesem Gebrauche folgten auch Kolbe und Frankland; erst durch die Typiker, welche die Elemente selbst, z. B. die Metalle, als Abkömmlinge des Typus Wasserstoff auffassten (s. Lehr-

buch der organischen Chemie v. Gerhardt, Bd. IV, S. 816) und so den Begriff Element verloren oder doch entstellt hatten, ward die Unsitte eingeführt, alle Elemente in verticale Reihen zu setzen, während das den Typus bedingende Element rechts oder links durch eine Klammer getrennt geschrieben wurde. Es ist nun klar, dass Frankland die Schreibweise der Typiker angenommen, dagegen die Grundsätze der elektrochemischen Theorie beibehalten hatte.

Dieser rein äusserliche Umstand, sowie der anfängliche Widerspruch Kolbe's sind es, aus welchen die moderne Geschichtsschreibung Kapital schlug und mit einem Schein von Berechtigung vermochte sie nun die einfache, natürliche Wahrheit in das Gegentheil zu verkehren.

Wohl mochte in den trüben Phantasmen Dumas', Laurent's und Gerhardt's auch etwas von der Idee der Valenz der Grundstoffe stecken; aber ohne Kenntniss oder doch ohne Beachtung der historischen Grundlagen der Wissenschaft bewegten sie sich in einem Schattenlande; nur von den Eingebungen ihres Genies zehrend, versiechte die Kraft der Gestaltung. Bei Frankland hatte sich der Begriff der Valenz aus dem der Paarung entwickelt; auf dem geebneten, soliden Boden der Radicaltheorie wandelnd, genährt von dem Geiste ihrer Gründer, hat er mit frischem Auge das erkannt, um was jene vergeblich sich abmühten.

In Wahrheit wäre es nun eine unmögliche Aufgabe gewesen, die Nothwendigkeit der Typentheorie zu erweisen. Aber die Noth macht erfinderisch. Herr Ladenburg hat die Schwierigkeit durch einen sinnreichen Kunstgriff beseitigt: er feiert die Abhandlung Frankland's als einen Abfall von der electrochemischen Theorie und lässt dann Kolbe durch Frankland bekehren!

Herr Ladenburg sagt: Mit dieser Abhandlung Frankland's war der erste Schritt zu einer Annäherung der bisher getrennten Schulen geschehen, der Weg zum gegenseitigen Verständniss geboten, und derselbe sollte zu einer Verschmelzung der verschiedenen Ansichten führen, aus der sich dann unsere heutigen Theorien entwickelten. Für die Typiker war Frankland's Uebertritt ein Gewinn,

denn er brachte ihnen fremde Anschauungen mit, welche sich vortrefflich verwerthen liessen.

Das scheint mir eine Auffassung zu sein, die einem Geschäftsmanne, aber keinem Historiker geziemt. Man gewinnt einen neuen „Compagnon", der schon in der gleichen „Branche" gearbeitet, dessen Name einen guten Klang in der Geschäftswelt hat, und führt dadurch dem Hause neue Kundschaft und vor Allem neuen Credit zu! Aber im Ernste! was soll es denn heissen: Frankland brachte fremde Anschauungen mit? Sind das etwa die individuellen Anschauungen Frankland's gewesen? Nein! es sind die Grundsätze der classischen Richtung gewesen: die waren den Typikern fremd geworden.

Mit etwas mehr Ueberlegung fährt Ladenburg fort: „Ich will nicht behaupten, dass jene den letzten grossen Schritt, die Unterscheidung der Atome nach ihrer Valenz, nicht auch selbständig hätten thun können. So wie die Entwicklung wirklich erfolgte, ist der Einfluss Kolbe's, und namentlich auch der Ideen Frankland's, auf die Vertreter der Gerhardt-Williamson'schen Schule (Wurtz, Hofmann, Kekulé und Odling) kaum zu verkennen." (Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte etc., S. 247.)

Man könnte mit diesem Zugeständniss bezüglich des Einflusses von Kolbe, als von gegnerischer Seite kommend, zufrieden sein; aber, sei es, dass Ladenburg damit zu viel gesagt zu haben glaubt, sei es, dass er ein schlechtes Gedächtniss hat, auf S. 253 schreibt er Folgendes:

„Es kann sich nicht darum handeln, zu discutiren, ob Kolbe nicht vor Kekulé die Vieratomigkeit des Kohlenstoffes erkannt habe. Wenn Ersterer auch unbestreitbare Verdienste um die Entstehung der Constitutions- oder, wie Butlerow sagt, Structurformeln[1]) hat, so ist doch sein

[1]) Es ist sehr merkwürdig, dass man Kolbe so gern Verdienste zuschreibt, gegen die er sich selbst nachdrücklichst verwahrt; vermuthlich glaubt man damit die Berechtigung zu erwerben, sich seine wirklichen Verdienste stillschweigend aneignen, in fremde Hülsen stecken und dann für eigene ausgeben zu dürfen. Kein Chemiker der Gegen-

Antheil an der Entwicklung der Begriffe von Atomigkeit (Valenz und Werthigkeit) der Elemente und Radicale nur ein unbedeutender, so viel ich glaube deshalb, weil er die Unterscheidung zwischen Molekül, Atom und Aequivalent nicht machte."

Zuerst ist also der Einfluss Kolbe's kaum zu verkennen, ja Ladenburg lässt durchblicken, dass man ohne Kolbe den „letzten grossen Schritt" gar nicht gemacht hätte und dann ist sein Einfluss wieder unbedeutend. Was soll man da glauben? Glauben wir, dass Hr. Ladenburg es selbst nicht recht weiss! Die Bekehrung Kolbe's schildert er in folgender Weise:

„Es war für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwicklungsstufen zu folgen; annehmen, dass die Affinität der Elemente ohne Rücksicht auf deren chemischen Charakter gesättigt werde, hiess die elektrochemische Theorie" — von der Hr. Ladenburg gar nichts versteht — „vollständig aufgeben, hiess erklären, dass die elektrochemische Natur der Elemente ohne Einfluss sei auf die Entstehung von Verbindungen. Dazu konnte sich Kolbe nicht sofort entschliessen, in seinem Lehrbuche sucht er, die Prämissen der Frankland'schen Argumentation anerkennend, diese durch neue Hypothesen" — sind nur für Hrn. Ladenburg neu — „mit den elektrochemischen Grundsätzen zu vereinigen, und erst im Jahre 1857 bekennt er sich zu Frankland's Auffassungen (Ann. Chem. Pharm. **101**, 257), welche er weiter ausführt, indem er sie zu einer

---

wart hat die „Structurformeln" mit so vernichtendem Spotte bedacht, wie er; man vergl. dies. Journ. [2] Bd. **16**, S. 467, ferner Bd. **3**, S. 127 (Ueber die Structurformeln etc.), S. 241 (Moden der modernen Chemie). Es scheint, dass die modernen Chemiker die Ehre der Erfindung der Structurformeln doch nicht allein tragen wollen. Die Constitutionsformeln Kolbe's sind, wie wohl auch aus dieser Abhandlung hervorgehen dürfte, etwas ganz anderes als typische oder Structurformeln; sie betonen in erster Linie die specifische Natur der Radicale, drücken chemische Gedanken aus, operiren nicht mit Zeichnungen, welche, einem begrifflichen Ausdrucke nicht zugänglich, nur mechanisch dem Gehirn eingedrückt werden können; sie repräsentiren, in so weit sie typisch sind, reale Typen.

Grundlage der organischen Chemie benutzt. Die ausführliche Darlegung der so gewonnenen Anschauungen giebt er aber erst 1859 in seiner an neuen Ideen reichen Abhandlung: „„Ueber den Zusammenhang der organischen und unorganischen Verbindungen."" (Ann. Chem. Pharm. **113**, 293.)

Bethört durch die grundlose Annahme, dass die Lehre von der Valenz aus der Typentheorie hervorgegangen sei, schneidet Ladenburg sich hier eine Interpretation zurecht, welche der wirklichen Sachlage geradezu widerspricht. Aus der zuerst citirten Abhandlung Kolbe's geht klar hervor, dass Frankland die Formulirung, welche Kolbe beanstandet hatte, durchaus nicht so streng verstanden wissen wollte.

Kolbe sagt dort: „Die Zahl der negativen Elemente, womit sich ein gepaartes Radical vereinigt, ist immer abhängig von der Zahl der positiven Elemente, welche in der Verbindung vorhanden sind. Beide, Sauerstoff und Methyl, z. B. in dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure, ergänzen sich in der Weise, dass ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoffatomen in denjenigen Oxyden des Arsens (arsenige Säure und Arsensäure), wovon das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure die Analoga sind."

Ferner: „Wir" — Kolbe und Frankland — „sind der Ansicht, dass in den Oxyden der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome durch eben so viele Atome eines positiven Elementes, z. B. Wasserstoff, Methyl, vielleicht auch die Sauerstoff-haltigen Säureradicale ersetzt werden können, und dass in Folge dieser merkwürdigen Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche sich als die Oxyde selbständiger conjugirter Radicale darstellen, oder, wenn aller Sauerstoff substituirt ist, bald die Radicale selbst (Trimethylantimon) bald Hydrüre, Methylüre u. s. w. sind. Stets nehmen die positiven Eigenschaften eines Elementes, welches sich mit Wasserstoff, Methyl und ähnlichen positiven Radicalen in obiger Weise verbindet, erheblich zu. In gleicher Weise nimmt die Sättigungscapacität der mehrere Atome Sauerstoff enthaltenden Oxyde, wenn sie Basen sind, den Säuren gegenüber, wenn sie Säuren sind,

den Basen gegenüber ab. Das Zinnoxyd SnO_2 ist eine schwache Basis und sättigt zwei Säureatome, das Aethylzinnoxyd $(C_4H_5)SnO$ hat stark basische Eigenschaften und verbindet sich nur mit einem Atom Säure zu einem neutralen Salze."

Ich erkenne in dieser ganzen Darlegung nichts anderes, als die Grundsätze der elektrochemischen Theorie; nur machen Kolbe und Frankland wirklich Ernst mit der bipolaren Beschaffenheit der Elemente. Diese hat zwar Berzelius auch vorhergesehen[1]), aber wegen Mangel an Thatsachen blieb diese Annahme wirkungslos.

Was nun die andere Abhandlung (Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen etc., Ann. Chem. Pharm. Bd. **113**, S. 293 ff.) betrifft, von der Ladenburg rühmend bemerkt, dass sie voll genialer Ideen sei (a. a. O. S. 253), so ist sie wiederum ein sprechendes Zeugniss von der unveränderten elektrochemischen Auffassung Kolbe's.[2]) Ich citire auch hier die nach meiner Ansicht wichtigsten, in erster Linie in Betracht kommenden Sätze.

Gleich im Eingange der eigentlichen Abhandlung, nach Erledigung des historisch-kritischen Theiles, sagt Kolbe:

„Wenn in der Kohlensäure eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht wird, so resultirt die Ameisensäure, und wenn in analoger Weise noch zwei andere Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so entsteht Methyloxydhydrat:

$$C_2O_4 \qquad HO.C_2\begin{cases}H\\O_3\end{cases} \qquad HO.C_2\begin{cases}H_3\\O\end{cases}$$

„Wie schon Bd. **101**, S. 263 der Ann. Chem. Pharm. bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und überhaupt die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituirenden positiven Elemente, wie Wasserstoff, Methyl u. s. w., zur

---

[1]) Bereits Schweigger hatte diese Hypothese in seiner krystallelektrischen Theorie aufgestellt. Vgl. meine „Grundlage der modernen Chemie" S. 21.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 293; 1860.

Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen, wodurch jene Formeln nachstehende Form annehmen:

$$\underbrace{2\,HO.C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \underbrace{HO.HC_2O_3}_{\text{Ameisensäure}} \qquad \underbrace{HO.H_3C_2O}_{\text{Methyloxydhydrat.}}$$

Es geht also schon daraus hervor, dass Kolbe die von Frankland den Typikern entlehnte Schreibweise — die Elemente ohne Rücksicht auf ihre elektrochemische Natur unter einander zu setzen — verwirft; er behält den von Berzelius geübten Gebrauch bei, wonach die elektropositiven Glieder einer Verbindung den elektronegativen vorgesetzt werden.

Kolbe fährt fort:

„Hierbei verdient zunächst der Umstand Beachtung, dass die zweibasische Kohlensäure nach Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen Wasserstoff zu einer einbasischen Säure wird, und dass wiederum auch das Methyloxyd dieselbe Sättigungscapacität besitzt, wie die Ameisensäure. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung hängt auf das Genaueste zusammen mit der Frage, warum überhaupt die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist."

Nach Kolbe ist nämlich die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche ausserhalb der betreffenden Radicale stehen; wird z. B. eines dieser extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure durch Wasserstoff oder durch ein gleichwerthiges Alkoholradical ersetzt, so entsteht aus der Kohlensäure die Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.:

$2\,HO.(C_2O_2)O_2$, Kohlensäure,
$HO.H(C_2O_2)O$, Ameisensäure,
$HO.C_2H_3(C_2O_2)O$, Essigsäure.

Erstrecke sich nun diese Substitution auf das zweite Sauerstoffatom, so erlösche die Basicität. Die resultirenden Verbindungen, die Aldehyde und Acetone, vereinigten sich mit Basen nicht mehr zu Salzen. Es trete aber in ihnen nun ein schwach basischer Charakter zu Tage, erkennbar an

der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu vereinigen. Unzweifelhaft influirten hierauf die beiden dem Radical angehörenden Sauerstoffatome, welche nun mehr nach aussen treten. Werde durch weiter fortschreitende Substitution auch eins von diesen beiden Sauerstoffatomen gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dass von den ursprünglichen vier Sauerstoffatomen der Kohlensäure im Ganzen drei durch drei Wasserstoffatome substituirt seien, so trete das übrig bleibende Sauerstoffatom ganz aus dem Radicale heraus, und man habe nun das Monoxyd eines neuen einatomigen Radicals, des Methyls: H_3C_2, welches sich dem Wasserstoff selbst ganz analog verhalte. Werde schliesslich auch noch das vierte Sauerstoffatom der Kohlensäure durch Wasserstoff substituirt, so resultire das Grubengas, welches man demgemäss auch als die Wasserstoffverbindung des Methyls betrachten könne.

Die verschiedenen Phasen dieser Substitution drückt Kolbe durch folgende Formeln aus:

$2\,HO[C_2O_2]O_2$, Kohlensäure,
$HO.H[C_2O_2]O$, Ameisensäure,
$H_2[C_2O_2]$, Formaldehyd (damals, 1860, noch nicht entdeckt),
$HO.H_3C_2O$, Methyloxydhydrat,
H_4C_2, Grubengas.

Die wichtigsten organischen Verbindungen definirt Kolbe nun in folgender Weise:

„Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen Säuren sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome."

„Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicale Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten."

„Aldehyde sind die Derivate der Kohlensäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff substituirt enthalten."

„Alkohole sind die mit einem Atom Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche drei Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analoges zusammengesetztes Radical, die beiden anderen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten. Nur in dem Methylalkohol finden sich drei Atome Wasserstoff als Substitute jener drei Sauerstoffatome."

„Die zugehörenden Kohlenwasserstoffe enthalten allen Sauerstoff der Kohlensäure durch positive Radicale ersetzt, in dem Grubengas durch vier Atome Wasserstoff, bei den übrigen durch je ein Atom eines Alkoholradicals und je drei Atome Wasserstoff."

Aus dem Dargelegten dürfte zur Genüge hervorgehen, dass Kolbe's Anschauungen sich nur innerhalb der elektrochemischen Ideen bewegen, ja dass sie nur durch diese verstanden werden können. Was allein an den Typiker erinnern könnte, ist, dass Kolbe die Substitution als ein universelles Princip betrachtet; aber auch hierin unterscheidet er sich ganz scharf von jenem, dass er eben die substituirenden Radicale als elektropositive und elektronegative unterscheidet, und dies auch äusserlich, nach der Weise Berzelius', ausdrückt. Wer Kolbe's Abhandlungen von seinem Standpunkte, d. i. von dem des Elektrochemismus studirt, der begreift die Natur einer Säure, eines Alkohols, eines Aldehyds u. s. w.; vergleicht man seine Definitionen mit denen der Typiker, so erscheinen diese als leere Phrasendrechseleien, ohne Hand und ohne Fuss.

Als eine besondere Eigenthümlichkeit der Abhandlung dürfte noch hervorzuheben sein, dass Kolbe den vieratomigen Kohlenstoff durch C_2 ($C = 6$) und nicht durch $C = 12$ ausdrückt. Möglicher Weise liegt hier noch eine Einwirkung Berzelius' vor, der den Wasserstoff stets als Doppelatom einführte; bis zum Jahre 1852 oder 1853 behielt Kolbe die Berzelius'sche Schreibweise bei, um dann die sog. Gmelin'schen oder Wollaston'schen Aequivalentgewichte zu gebrauchen — vielleicht war sein Verhältniss zu Frankland hier nicht ohne Einfluss, der sich stets derselben bediente —; diese vertauschte er dann im Jahre 1869 mit den sog. neuen

Atomgewichten, d. h. er kehrte wieder zu denen Berzelius' zurück, aber mit Berücksichtigung der Vorschläge Gerhardt's: Auflösung des Doppelstriches für Wasserstoff und Halbirung der Formeln. Wie dem auch sei, darüber kann meines Erachtens kein Zweifel sein, dass Kolbe zuerst die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erkannt und zur Grundlage seines Systems gemacht hat.[1])

Ich glaube damit gezeigt zu haben, dass die Ansichten, welche Ladenburg und Andere über Kolbe's und Frankland's Entwicklungsgang, sowie über ihre gegenseitigen Beziehungen verbreitet haben, im Wesentlichen falsch sind; als richtig kann meines Erachtens nur das anerkannt werden, was Kolbe selbst mitgetheilt hat. In seinem Werke: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg" etc., Braunschweig, bei Vieweg 1865, sagt Kolbe S. 30 Folgendes:

„Konnte auch der von Berzelius verfochtene Grundsatz, die Radicale der organischen Chemie seien unveränderliche, durch den elektrochemischen Gegensatz der sie zusammensetzenden Elemente entstandene Atomgruppen, nicht mehr aufrecht erhalten werden, so lag darin doch kein Grund, hiermit zugleich auch die ganze Radicaltheorie fallen zu lassen. Ich habe deshalb im Jahre 1850 die Annahme zu begründen versucht, dass die organischen Radicale, ohne zu zerfallen, Substitutionen des Wasserstoffs durch andere Elemente gestatten, und dass hierdurch secundäre Radicale entstehen, deren Verbindungen häufig noch ähnliche Eigenschaften, wie die der primären Radicale besitzen."

„An die Berzelius'sche Paarlingstheorie mich anlehnend und auf die inzwischen fast unwiderleglich bewiesene folgerichtige Hypothese mich stützend, dass die Essigsäure Methyl als näheren Bestandtheil fertig gebildet enthält, habe ich damals folgende Grundsätze ausgesprochen:"

„Dass in den Acetylverbindungen ein Acetylradical wirklich existirt, dass dieses jedoch nicht vier gleichwerthige Atome Kohlenstoff enthält, sondern dass es aus zwei Atomen Kohlenstoff und einem Atom Methyl als dessen Paar-

[1]) Vergl. Blomstrand, l. c. S. 110.

ling zusammengesetzt ist, worin jene beiden Kohlenstoffatome[1]) ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, des Chlors etc. bilden;"

„dass in gleicher Weise die übrigen fetten, wie auch die aromatischen Säuren constituirt sind;"

„dass ferner auch die bis dahin als gepaarte Unterschwefelsäuren betrachteten Säuren eine ähnliche Constitution besitzen, nämlich als Oxydhydrate gepaarter Schwefelradicale zu betrachten sind, welche dieselben Alkoholradicale als Paarlinge enthalten, die in den fetten und aromatischen Säuren als solche auftreten;"

„dass in den Paarlingen aller dieser Verbindungen Wasserstoffatome durch Chlor, Untersalpetersäure etc. ohne Auflösung der Atomgruppen ersetzt werden können;"

„dass endlich auch das Kakodyl und die von Frankland entdeckten Organometalle zu jener Klasse gepaarter Radicale gehören."

„Aus diesen Ideen haben sich allmählich die Ansichten entwickelt, welche ich neun Jahre später in der Abhandlung: „„Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen"" niedergelegt habe und welche ich, in einzelnen Punkten modificirt, heute noch festhalte."

„Eine grosse Schwäche jener Hypothese der gepaarten Radicale bestand in der unklaren Vorstellung von der chemischen Verbindungsweise der sogenannten Paarlinge. Es ist Frankland's Verdienst, hierüber zuerst Licht verbreitet und damit zugleich den Begriff der Paarung ganz beseitigt zu haben, indem er erkannte, dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten (Atomität) zukommen."

„Frankland machte zuerst darauf aufmerksam, dass das mit 2 Atomen Methyl gepaarte Arsen im Kakodyl im günstigsten Falle nur 3 Atome Sauerstoff aufnehmen kann, und dass eben so das Zinn in dem aus 1 Atom Aethyl und 1 Atom Zinn zusammengesetzt betrachteten Stannäthyl nur ein Atom Sauerstoff, das Antimon im Stibäthin nicht

---

[1]) C = 6; O = 8.

mehr als zwei Atome Sauerstoff[1]) zu binden vermag, während das Arsen, Zinn und Antimon für sich eine grössere Anzahl Sauerstoffatome sättigen. Es fiel demselben hierbei noch weiter auf, dass in der Kakodylsänre, dem Stannäthyloxyd und Stibäthinoxyd die Summe der Methyl- resp. Aethyl- und Sauerstoffatome jedesmal derjenigen Zahl gleich kommt, welche die höchste Sättigungscapacität der drei Elemente Arsen, Zinn und Antimon ausdrückt, so dass die Anzahl der Atome der Alkoholradicale die der fehlenden Sauerstoffatome jedesmal ergänzt."

„Frankland erkannte hier einen inneren Zusammenhang der Erscheinungen und folgerte aus jenen und anderen Beobachtungen ähnlicher Art, dass die Affinität eines Elementes stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome (einatomiger Radicale) ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird."

„In diesem Satz liegt die erste Andeutung der Ideen über die Atomität der Elemente und die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den unorganischen, welche wir, nachdem wir uns über die Bedeutung desselben verständigt und geeinigt hatten, längere Zeit zusammen verfolgten, und noch ehe unsere gemeinschaftlichen Versuche zu einem fertigen Resultat geführt hatten, im Jahre 1856 in der 1857 in den Annalen der Chemie Bd. CI, S. 257 abgedruckten Abhandlung veröffentlichten." (a. a. O. S. 30 u. f.)

Aus dem hier Mitgetheilten geht also ebenfalls hervor, dass beide Forscher in treuem Zusammenwirken diesen schwierigen Punkt aufgehellt haben, dass die Verdienste beider hier nicht getrennt betrachtet werden dürfen und können, dass weder Frankland der zur typischen Auffassung Uebergetretene, noch Kolbe der von ihm hierzu Bekehrte ist.

Ladenburg und Genossen fühlen aber sehr wohl, dass die ganze Typentheorie eine leere Meinung ist, wenn aus ihr nicht die Erkenntniss von der Sättigungscapacität der Grund-

---

[1]) Triäthylstibin $(C_2H_5)_3Sb$; Triäthylstibinoxyd $(C_2H_5)_3SbO$; hier O = 16, oben = 8.

stoffe nothwendig und allein folgt. Diese Erkenntniss wäre allerdings allein geeignet gewesen, den Bruch der modernen Chemie mit der classischen, mit der von Berzelius und Liebig, zu rechtfertigen; aber Alles, was hierfür beigebracht werden kann, ist, wie wir gesehen haben, nicht stichhaltig.

Wenn Ladenburg (a. a. O. S. 236) sagt: „Die Typentheorie war nur eine formale Anschauung, welche ihre Bedeutung verlor, sobald man den geistigen Inhalt derselben aufgefasst hatte, sie war aber nothwendig gewesen zur Entstehung der sich jetzt entwickelnden Ideen über Atomigkeit“ — so ist das zwar eine sehr schöne Phrase, aber nicht mehr und nicht weniger, mit der man sich über den wirklichen Sachverhalt hinwegtäuscht.

Damit habe ich den historisch-kritischen Theil meiner Abhandlung vollendet. In dem Nachfolgenden mache ich nun den Versuch, einige Punkte der elektrochemischen Ideen Kolbe's bestimmter zu fassen, oder, wenn man will, seine Conclusionen zu Prämissen zu machen; dadurch, meine ich, erhalten wir die Grundzüge einer modificirten elektrochemischen Radicaltheorie, welche vielleicht einer allgemeineren Durchführung fähig ist. Ich verhehle mir das Wagniss dieses Vorhabens nicht; aber seit längerer Zeit mit dem Studium der Kolbe'schen Abhandlungen beschäftigt, überhaupt seit mehreren Jahren bemüht, die verschiedenen elektrochemischen Ansichten zu sammeln und zu vergleichen — ich muss hier insbesondere auch der Blomstrand's erwähnen, die an der Durchbildung der folgenden wesentlichen Antheil haben — haben sich nach und nach diese Ideen in mir entwickelt; zur Ueberzeugung wurden sie mir, als ich Kolbe's neuestes Werk: „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“ (1. Heft) studirte. Die dort niedergelegten Ansichten, die zwar im Wesentlichen mit den vorhin dargelegten übereinstimmen, die ich aber doch für freier, durchgebildeter, allgemeiner halten möchte, lassen sich auf die einfachste Weise elektrochemisch deuten, und zwar durch die consequente Durchführung einer Idee, welche Kolbe selbst vor bereits 25 Jahren ausgesprochen hat.

Kolbe sagt in seinem „ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie“ (Bd. I, S. 23) bei Gelegenheit der Differenz mit Frankland Folgendes:

„Es wäre auch denkbar, dass ein jedes Element eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzt, und dass derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Aufnahme eines positiven Elementes, des Wasserstoffs, Aethyls etc., wie durch Verbindung mit einem negativen Element (Sauerstoff, Chlor), Genüge geleistet werden kann, ohne dass darum beide gleiche Functionen zu haben brauchen, wie Frankland annimmt. In diesem Sinne wären etwa die Salpetersäure und das Ammonium zu vergleichen, welches letztere in seinem Radical 4 Atome Wasserstoff mit Stickstoff verbunden enthält, während erstere sich als Oxyd des analogen Radicals NO_4 darstellt.“

Uebertragen wir nun das in unsere heutige Anschauungsweise: setzen wir Chlorammonium = H_4NCl, schreiben wir weiter nach dem Beispiele von Blomstrand die Salpetersäure $\overset{+}{H}\overset{-}{O}\overset{+}{NO_2}$, so ergiebt sich folgendes einfache Verhältniss: In dem Chlorammonium sowohl, wie in der Salpetersäure haben wir den fünfwerthigen Stickstoff; bei dem Chlorammonium sind aber vier Werthe des Stickstoffs elektronegativ, sie sind befriedigt durch die vier Atome des elektropositiven Wasserstoffs, ein Werth dagegen ist elektropositiv und durch das elektronegative Chlor gefesselt; in der Salpetersäure aber sind vier Werthe elektropositiv und diese haben sich mit den vier Werthen der 2 Atome Sauerstoff verbunden, während nur ein Anziehungswerth in den elektronegativen Pol gewandert ist, welchem der Sauerstoff des Hydroxyls seinen elektropositiven Pol zukehrt; symbolisch liesse sich diese Vorstellung folgendermaassen wiedergeben:

$$\overset{+}{H_4}\overset{V}{\overset{-}{N}}\overset{+}{Cl}^{-} \qquad \overset{+}{H}\overset{II}{\overset{-}{O}}\overset{+}{\overset{V}{\overset{-}{N}}}\overset{+}{O_2}^{-}\ ^{1})$$

---

[1]) Die jeden Unterschied in der Wirkungsweise der Elemente auslöschende Schreib- und Auffassungsweise der modernen Chemiker haben die Vorstellungen über die Rolle des Wasserstoffs im Hydroxyl so verwirrt, dass mir eine nähere Erläuterung nothwendig erscheint.

Die Verbindungen können nun unterschieden werden: 1) in unipolare; bei den Elementen dieser sind die Anziehungswerthe in nur einem Pole angehäuft; 2) in bipolare; hier sind bei den Elementen die Anziehungswerthe auf die beiden Pole vertheilt; die Summe derselben drückt das Sättigungsvermögen des betreffenden Elementes aus; von dem + Pol sind die elektronegativen, von dem — Pol die elektropositiven Elemente gefesselt.

Der Wasserstoff des Hydroxyls spielt dem Säureradical gegenüber dieselbe Rolle, wie nach Berzelius' Theorie das Wasser der Säuren: er ist elektropositiv oder basisch. In den Hydroxyden der Metalle dagegen — Berzelius' Hydraten — ist der Wasserstoff elektronegativ oder sauer, z. B. $\overset{+}{K}\,\overset{II}{\overset{-}{O}}\,\overset{+}{\overset{-}{H}}$ (vergl. meine „Grundlage der modernen Chemie" S. 33; ferner Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 99).

Dagegen sagt z. B. v. Gorup: „Als das, den eigenthümlichen Charakter der Säuren bedingende Element betrachten wir den Wasserstoff nicht blos deshalb, weil er in allen wohl charakterisirten[1]) Säuren gemeinsamer Bestandtheil, und bei der Bildung der Salze wesentlich betheiligt ist, sondern auch aus dem Grunde, weil wir sehen, dass den Säuren in ihrer Zusammensetzung sehr nahe verwandte Körper, wenn sie keinen Wasserstoff enthalten, auch keine sauren Charaktere zeigen, dass aber solche Körper, sobald sie die Elemente des Wassers aufnehmen, zu wirklichen Säuren werden. So ist das Salpetersäureanhydrid, die sogenannte wasserfreie Salpetersäure: NO_5, ein sauerstoffreiches Oxyd des Stickstoffs, welches sich in seiner Zusammensetzung von der Salpetersäure, dem sogenannten Salpetersäurehydrat, nur durch die Elemente des Wassers, d. h. durch 1 Verb.-Gew. Sauerstoff und 1 Verb.-Gew. Wasserstoff, welche es weniger enthält, unterscheidet; allein dem Salpetersäureanhydrid gehen alle Merkmale der Säuren völlig ab; bringt man aber damit Wasser in Berührung, so nimmt es dieses unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich dadurch in Salpetersäure: $HO + NO_5 = HNO_6$. Ebenso verhalten sich andere Anhydride." (Lehrbuch der anorganischen Chemie 1871, S. 126.)

Es gewährt einen trüben Einblick in das Wesen des menschlichen Geistes, wenn man so etwas in einem Buche liest, das, wie seine ersten Auflagen beweisen, noch Berzelius' Theorie gekannt und gelehrt hat. Also auch die wahre Erkenntniss schützt nicht vor Auf-

---

[1]) Aber auch die Metalloxyde sind nur Basen, insofern sie Wasserstoff in Form von Hydroxyl enthalten; wenigstens können sie erst dann ihre basische Natur durch Reactionen kund geben.

Verbindungen der ersten Gruppe sind: Chlorwasserstoff $\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$, Wasser $\overset{+}{H}_2\overset{II\ -}{O}$, Ammoniak $\overset{+}{H}_3\overset{III\ -}{N}$, Kohlensäure $\overset{IV\ +}{C}\overset{-}{O}_2$, Grubengas $\overset{+}{H}_4\overset{IV\ -}{C}$, Fünffach-Chlorphosphor $\overset{V\ +}{P}\overset{-}{Cl}_5$, Schwefelsäure-Anhydrid $\overset{VI\ +}{S}\overset{-}{O}_3$.

Verbindungen der zweiten Gruppe sind: Kalihydrat $\overset{+}{K}\overset{-}{O}\overset{+}{H}$, Oxyamin $\overset{+}{H}_2\overset{III\ -}{N}\overset{+}{O}\overset{-}{H}$, Chlorammonium $\overset{+}{H}_4\overset{V\ -}{N}\overset{+}{Cl}$, Salpetersäure $\overset{+}{H}\overset{-}{O}\overset{+}{N}\overset{V\ -}{O}_2$, Schwefelsäure $(\overset{+}{H}\overset{-}{O})_2\overset{+}{S}\overset{VI\ -}{O}_2$, dreibasische Phosphorsäure $(\overset{+}{H}\overset{-}{O})_3\overset{+}{P}\overset{V\ -}{O}$ u. s. w.

In dem Nachfolgenden möchte ich die Anwendbarkeit dieser Ansicht zunächst nur auf die Constitution der wichtigsten organischen Verbindungen, so wie diese von Kolbe gedeutet wird, zeigen.

Die realen Typen[1]) der organischen Chemie sind das

---

nahme des Irrthums; und wie es im Leben der Völker rückschreitende Metamorphosen giebt, so fehlen auch diese nicht bei wissenschaftlich gebildeten Köpfen. Berzelius hatte schon die Rolle, welche das Wasser in den Säuren und Basen spielt, vollkommen erkannt; er sagt: „Das Wasser spielt gegen Säuren die Rolle einer Basis und gegen Basen die einer Säure; es ist in allen Temperaturen über 0° ein flüssiges Oxyd, welches überall vorhanden ist, und mit welchem also dieses Verhalten leichter, als mit irgend einem anderen, hat beobachtet werden können. . . . . Der Vorzug des Wassers liegt in dessen Eigenschaft, in niederen Temperaturen flüssig zu sein, und leichter, als die meisten anderen, substituirt werden zu können.“ (Lehrbuch etc. Bd. 1, S. 458.)

Sagen wir heute einfach: der typische oder extraradicale Wasserstoff bedingt die Reactionsfähigkeit eines Moleküls; er ist sowohl elektropositiv als negativ: ganz wie es das damit verbundene Radical gebietet. Dieses indifferente Element, das überall dabei ist, überall sich nützlich macht, aber nirgends eine entscheidende Rolle spielt, ist deshalb auch mit Fug und Recht das Ur- und Grundelement der modernen Chemie!

[1]) Die Bezeichnung reale Typen stammt von Kolbe. Wie man heute Kolbe den Vorwurf macht, selbst Structurchemiker zu sein, so hatte man ihm, als die Typentheorie noch in der Mode war, vorge-

Grubengas $\left.\begin{matrix}\overset{+}{H}\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{-}{C}$ und die Kohlensäure $\overset{+}{C}\overset{-}{O_2}$. — Durch Combination dieser beiden Typen, dadurch dass das „fette

---

halten, er sei ja selbst Typiker. Diesen Vorwurf hat aber Kolbe in einer Abhandlung: „Ueber die realen Typen der organischen Chemie“ (das chemische Laboratorium der Universität Marburg, S. 515) sattsam widerlegt; ich entnehme derselben folgende Stellen:

„Ich habe vor länger als sechs Jahren, zuerst in Gemeinschaft mit Frankland, der Typentheorie eine andere Betrachtungsweise der organischen Verbindungen entgegengestellt, und dieselben gleichfalls auf Typen zurückgeführt. Man hat neuerdings behauptet, dass meine Betrachtungsweise und meine Typen von denen der Typentheorie nicht sehr verschieden seien, und dass ich dem Typus: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, blos noch einen vierten, nämlich den Typus Kohlensäure, hinzugefügt habe.“

„Nichts ist verkehrter, als diese Auffassung. Abgesehen davon, dass ich ausser dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. den Typus C_2O_2, S_2O_4, S_2O_6 u. a. m. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und denen der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, dass meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der organischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beziehender Körper braucht weder Wasserstoff, noch Sauerstoff, also keinen einzigen Bestandtheil der typischen Verbindung zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Stickstoff durch andere Radicale ersetzt enthalten.“

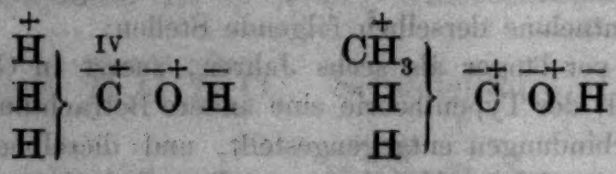
„Auch ich vergleiche eine Menge organischer Verbindungen mit dem Ammoniak als realen Repräsentanten dieser Classe von Körpern, aber nur solche, welche, gleich dem Ammoniak, den dreiatomigen Stickstoff als Grundradical besitzen.“

„Wenn die Typentheorie neben den bisherigen drei Typen jetzt noch einen Kohlensäuretypus acceptirt, so muss sie denselben ihren Principien gemäss blos als Musterbild der Verbindungen vieratomiger Elemente überhaupt betrachten, und wird deshalb auf diesen Typus unter Anderem auch die von v. Oefele entdeckte“ — l. c. S. 455 beschriebene — „Verbindung: $(C_4H_5)_3S_2J$ mit dem vieratomigen Schwefel als Grundradical beziehen können.“

„Nach meiner Auffassung der Typen organischer Verbindungen

Kohlenstoffatom," das „Kolbe'sche Haupt"[1]) bipolar wird, d. h. seine Anziehungswerthe sowohl auf den elektropositiven, als negativen Pol vertheilt, sind die Kohlenstoffverbindungen höherer Ordnung entstanden.

Die Alkohole enthalten ein Kohlenstoffatom, von dem drei Anziehungswerthe durch drei elektropositive Wasserstoffatome oder Alkoholradicale gebunden sind, während an den vierten der elektronegative Pol des Sauerstoffs des Hydroxyls gefesselt ist:



Carbinol. Methylcarbinol.

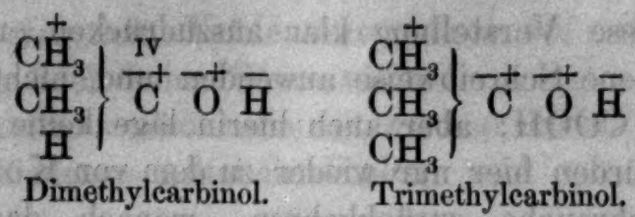
---

können dem Kohlensäuretypus durchaus nur solche Körper zugezählt werden, welche den vieratomigen Kohlenstoff als Grundradical wirklich besitzen."

Auf diese Abhandlung dürfte um so mehr aufmerksam gemacht werden, weil sie sich nur in dem bezeichneten Werke vorfindet und weder in die Annalen der Chemie, noch in eine andere Zeitschrift übergegangen ist. Wenn übrigens die Typiker oder Structurchemiker Kolbe als ihren Gesinnungsgenossen ansehen, so hat dies einen guten psychologischen Grund. Denn wer an einer verkehrten Auffassung krankt, der wird diese nothwendig in alle darauf bezüglichen Verhältnisse hinein tragen, denn sonst hätte er sie ja nicht mehr, müsste er sie abgestreift und als verkehrt erkannt haben. Jedes Urtheil über einen Anderen, welcher nicht mit der Menge geht, ist zugleich ein Kriterium unseres eigenen Geistes. Das Maass des Wesens ist das Maass seines Verstandes, seines Urtheilvermögens.

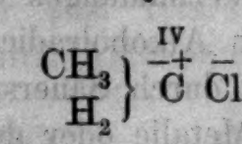
Unserer Zeit fehlt vor Allem die Fähigkeit der pietätvollen Vertiefung in die Werke unserer Meister. Die Mehrzahl, vorausgesetzt, dass sie überhaupt wahre Meister studirt, sucht nur so viel aus ihnen zu erhaschen, als sie für ihre nächsten Bedürfnisse nöthig zu haben glaubt. Man lebt in unserer Zeit von heute auf morgen, von der Hand zum Munde. Geschädigt wird dadurch die wahre Wissenschaft nur wenig; denn der Geist dieser Proletarier vom Geist stirbt mit ihnen, aber der Geist der Meister lebt und wirkt bis in die fernsten Zeiten.

[1]) Erlenmeyer in seiner Kritik der Auffassung Kolbe's bei Gelegenheit der Rede: „Die Aufgabe des chemischen Unterrichts," München 1871.



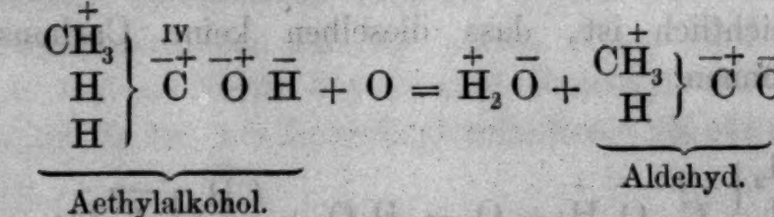
Dimethylcarbinol. Trimethylcarbinol.

Dass der Sauerstoff seinen elektronegativen Pol dem Kohlenstoffatom zukehrt, beweist unter Anderem auch der Umstand, dass das Hydroxyl leicht durch Chlor ersetzt werden kann, so im Chloräthyl:



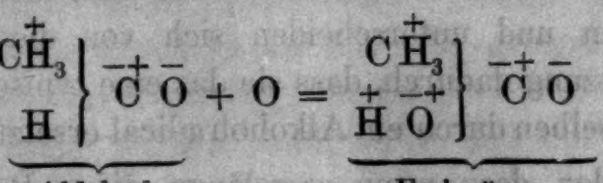
„Die Aldehyde sind Verbindungen des Kohlensäureradicals CO mit einem Atom eines Alkoholradicals und einem Atom Wasserstoff.“ (Kolbe, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, S. 23).

Der Uebergang eines Alkohols in Aldehyd würde also darin bestehen, dass der bipolare Sauerstoff unipolar wird, d. h. seine beiden Anziehungswerthe wandern in den elektronegativen Pol; nach der früher gegebenen Deutung Kolbe's könnte man auch sagen, der extraradicale Sauerstoff wird intraradical. Das oxydirend wirkende Sauerstoffatom bindet den Wasserstoff des Hydroxyls und ein weiteres typisches elektropositives zu Wasser:



Aethylalkohol. Aldehyd.

Schreitet die Oxydation noch weiter fort, so wird das noch vorhandene Wasserstoffatom durch ein Atom Sauerstoff mit dem Kohlensäureradical verbunden; die entstandene Verbindung ist eine Säure, z. B.:



Aldehyd. Essigsäure.

Um diese Vorstellung klar auszudrücken, müssen wir die angegebene Schreibweise anwenden und nicht z. B. folgende: CH_3COOH; aber auch hierin läge keine Neuerung, denn wir würden hier nur wieder zu dem von Kolbe früher geübten Gebrauche zurückkehren, wonach das basische Wasser einer Säure — in unserem Falle der basische Wasserstoff — zur Linken gesetzt wird. Im Uebrigen ist die Deutung der Constitution genau dieselbe, denn: „Carbonsäuren nennen wir die Verbindungen des Kohlensäureradicals, einerseits mit einem Alkoholradical, andererseits mit einem Hydroxyl, d. h. mit durch Sauerstoff copulirtem Wasserstoff, welcher durch Metalle oder durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. In jenem Falle entstehen die Metallsalze, in diesem zusammengesetzte Aether.“ (a. a. O. S. 24.)

Es folgt von selbst, dass die gleiche Auffassung auf die Di- und Tricarbonsäuren anzuwenden ist; diese leiten sich ab von zwei resp. drei Molekülen Kohlensäure, welche statt einwerthiger Alkoholradicale zwei- oder dreiwerthige Radicale besitzen, z. B. die Aethylendicarbonsäure (Bernsteinsäure): $(\overset{+}{H}\ \overset{-+}{O})_2\ \overset{IV}{\overset{-+}{C}}\ O$ $C_2H_4\ C\ O$ und die Aethintricarbonsäure $(HO)_3\ CO$ $C_2H_3\ CO$. CO

Als die Aldehyde der secundären Alkohole würden wir ebenfalls die Ketone erkennen, während andererseits auch klar ersichtlich ist, dass dieselben keine Carbonsäuren bilden können:

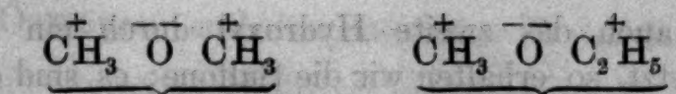
$$\left.\begin{matrix}\overset{+}{CH_3}\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\ \overset{-+}{O}\ \overset{-}{H} + O = H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{+}{CH_3}\\ CH_3\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\ \overset{-}{O}}_{\text{Aceton}};$$

denn „die Ketone sind Verbindungen des Kohlensäureradicals mit je zwei Alkoholradicalen. Sie sind den Aldehyden zu vergleichen und unterscheiden sich von diesen in ihrer Zusammensetzung dadurch, dass sie das eine typische Wasserstoffatom derselben durch ein Alkoholradical ersetzt enthalten.“

Es ist klar, dass, wenn es gelänge, dieses Radical durch

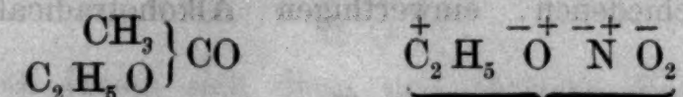
Sauerstoff mit dem Kohlensäureradical zu copuliren, die Verbindung doch keine Säure wäre.

Die Aether, sowohl die mit zwei gleichen, wie die mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, sind wie das Wasser constituirt:



Methyläther. Methyläthyläther.

Die sog. Ester sind Säuren, deren elektropositive Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind:

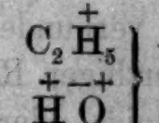


Essigsaures Aethyloxyd. Salpetersaures Aethyloxyd.

Die Aethersäuren sind den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren vergleichbar:

Aetherschwefelsäure. Zweibasische Aetherphosphorsäure.

„Die Sulfonsäuren sind die von der Schwefelsäure sich ableitenden einbasischen Säuren, welche das zweiwerthige Schwefelsäureradical nur mit einem Atom Hydroxyl verbunden und an Stelle des zweiten Hydroxyls des Schwefelsäurehydrats ein Alkoholradical enthalten.“ (Kolbe, a. a. O. S. 26.)

Z. B. Aethylsulfonsäure  .

Da nach dieser Vorstellung der Sauerstoff des Hydroxyls dem Radical der Schwefelsäure seinen elektropositiven Pol zukehrt, so erscheint sie mir sehr geeignet, einsehen zu lassen, dass das Hydroxyl überhaupt durch elektropositive Radicale ersetzt werden kann; es ist dies ein Cardinalpunkt der Theorie Kolbe's, nach welcher alle organischen Ver-

bindungen aus unorganischen Verbindungen durch wunderbar einfache Substitutionen entstehen können. Ich muss gestehen, dass diese Vorstellung mir eben in diesem Punkte dunkel geblieben war, während ich jetzt die Richtigkeit derselben vollkommen einzusehen vermag.

Wird auch das zweite Hydroxyl durch ein Alkoholradical ersetzt, so erhalten wir die Sulfone; es sind dies „die Ketone der Schwefelsäure; sie stehen zu dieser in derselben Beziehung, wie die Ketone zur Kohlensäure, d. h. sie enthalten das Schwefelsäureradical mit zwei, entweder gleichen oder verschiedenen, einwerthigen Alkoholradicalen verbunden."

$$\begin{matrix} \overset{+}{C_2H_5} \\ C_2H_5 \end{matrix} \overset{\text{VI}}{\underset{-}{\overset{+}{S}}} \overset{-}{O_2}.$$

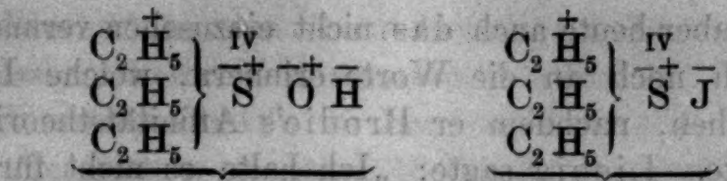
Der Aldehyd der Aethylsulfonsäure wäre:

$$\begin{matrix} \overset{+}{C_2H_5} \\ \overset{+}{H} \end{matrix} \overset{\text{VI}}{\underset{-}{\overset{+}{S}}} \overset{-}{O_2}.$$

Den Sulfonen entsprechen weiter die Sulfoxyde, „worin der vierwerthige Schwefel ebenso fungirt, wie in jenen der sechswerthige Schwefel, z. B. Diäthylsulfoxyd":

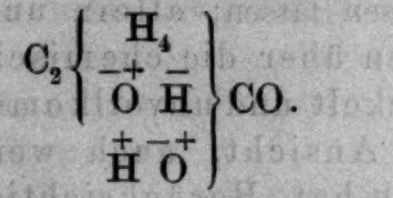
$$\left.\begin{matrix} \overset{+}{C_2H_5} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \overset{\text{IV}}{\underset{-}{\overset{+}{S}}} \overset{-}{O}.$$

„Sulfine heissen die Verbindungen des vierwerthigen Schwefels, welche diesen Schwefel mit drei Atomen einwerthiger Alkoholradicale verbunden enthalten, und in denen die resultirenden einwerthigen Radicale, z. B. $(C_2H_5)_3S$, mit einem Atom eines Haloids oder mit Hydroxyl ähnlich verbunden sind, wie Chlor oder Hydroxyl mit Natrium zu Chlornatrium resp. Natriumoxydhydrat. Die Oxydhydrate der Sulfine sind, wie das Natronhydrat, starke Basen." (a. a. O. S. 27.) Diese Definition dürfte durch folgende Formel einen entsprechenden Ausdruck finden:



Triäthylsulfinoxydhydrat. Triäthylsulfinjodid.

Die Oxysäuren enthalten möglicher Weise das den Wasserstoff substituirende Hydroxyl als $\overset{-+}{O}\ \overset{-}{H}$, z. B. Milchsäure,



Jedoch lassen sich diese und ähnliche Vorstellungen nicht a priori abfertigen; würden sie jedoch experimentell begründet werden können, so dürften unter Anderem die Isomerien der Chlorpropionsäuren u. s. w. eine sehr einfache Erklärung finden.

Mit dieser Abhandlung wünsche ich gezeigt zu haben, dass die elektrochemischen Vorstellungen nach wie vor der Leitstern unserer theoretischen Betrachtungen sein können. Die soeben entwickelten Ideen besitzen mir aus dem Grunde einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, weil ich sie als nothwendige Consequenz derer von Berzelius, Kolbe, Frankland und Blomstrand ansehen möchte. Ich habe hier nur beabsichtigt, dieselben in so weit auszudehnen, als sie sich auf die Constitution der best gekannten Verbindungen, ohne irgend eine Aenderung der hierdurch ausgedrückten Vorstellungen, anwenden lassen; in Details konnte und durfte ich hier nicht eingehen; so weit es mir aber bis jetzt möglich war, ihre Anwendbarkeit zu verfolgen, haben sie sich bewährt. Die elektrochemischen Vorstellungen haben wenigstens den Werth, dass sie uns zwingen, die Constitution der Verbindungen begrifflich zu deuten, chemische Gedanken damit auszudrücken; sie setzen damit von vorn herein unserer Phantasie heilsame Schranken und sind am besten geeignet, das leere Formelspiel, das öde Schematisiren auf dem Papiere wieder aus der Wissenschaft zu verdrängen. (Vergl. Kolbe, Kurzes Lehrb. der org. Chemie 1879, S. 153.)

Wer aber heute auch das nicht einzusehen vermag, den möchte ich noch an die Worte erinnern, welche Liebig ausgesprochen, nachdem er Brodie's Affinitätstheorie dargelegt hatte. Liebig sagte: „Ich halte es nicht für angemessen, diesen Anwendungen von Brodie's Theorie eine grössere Ausdehnung zu geben, da man sogleich auf Schwierigkeiten in der Erklärung stösst, die sich nur durch weitere Hypothesen lösen lassen; allein unsere gewöhnlichen Vorstellungen über die chemischen Kräfte sind so wenig entwickelt und unvollkommen, dass eine jede erweiternde Ansicht, auch wenn sie nur einige Fälle für sich hat, Berücksichtigung verdient."

Bamberg, im Juli 1879.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure;

von

Dr. Conrad Laar.

Die Sulfanilinsäure, zweifelsohne die am leichtesten zugängliche von sämmtlichen Amidosäuren, spielt in der chemischen Literatur eine nicht unwichtige Rolle und scheint neuerdings, seit Einführung der als Tropäolin, Chrysoin etc. bezeichneten Farbstoffe, sogar eine technische Bedeutung erlangen zu sollen.

Auffallender Weise ist dennoch das Verhalten derselben einer Anzahl wichtiger Reagentien gegenüber noch unerforscht, ja selbst die Salze sind nur wenig studirt. Zur Ausfüllung dieser Lücken einen Beitrag zu liefern, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, deren Schwerpunkt in der Untersuchung der Reaction zwischen Sulfanilinsäure und Fünffach-Chlorphosphor liegt.

Der Beschreibung der von mir erhaltenen Resultate sei mit kurzen Worten die Geschichte der in Rede stehenden Säure und ihrer Isomeren vorangeschickt, da es in der That nicht uninteressant ist, den Einfluss zu verfolgen, welchen

der Wechsel in den theoretischen Anschauungen auf die Auffassung dieser Verbindungen ausgeübt hat.

Von Gerhardt[1]) im Laufe seiner bekannten Arbeiten über die Anilide im Jahre 1845 entdeckt, wurde die Sulfanilinsäure von demselben späterhin mit der von Laurent[2]) durch Reduction der Nitrophenylsulfonsäure erhaltenen Säure für identisch angesehen[3]), was bei diesem hervorragenden Chemiker, gerade in seiner Eigenschaft als Urheber der Typentheorie, um so auffallender erscheint, als er bei einer anderen Gelegenheit auf den Unterschied zwischen dem eigentlichen Sulfanilid und dem Diamidophenylsulfon besonders aufmerksam macht.[4]) So konnte denn auch Kolbe in seiner Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen“[5]) mit Recht die Nichtidentität dieser beiden Säuren, als Sulfanilidsäure einer- und als Amidophenylschwefelsäure andererseits, behaupten; in der That gelang es bald darauf, im Jahre 1861, Schmitt[6]), erhebliche Differenzen zwischen denselben nachzuweisen, wodurch die Kolbe'sche Ansicht vollständig bestätigt erschien.

Als nun aber Kekulé seine Theorie der aromatischen Verbindungen aufgestellt hatte, erklärte er[7]) mit Hülfe derselben den vorliegenden Isomeriefall auf eine Weise, welche mit der Beständigkeit der Sulfanilinsäure, sowie dem Uebergang derselben in eine Diazoverbindung und in Phenolsulfonsäure allerdings besser harmonirte, als die nach den damals bekannten Bildungsarten dieser Säure a priori wahrscheinlichere Anschauung von Kolbe und von Schmitt. Nach der jetzt allgemein adoptirten Ansicht ist bekanntlich auch die Sulfanilinsäure eine Amidophenylsulfonsäure, und zwar

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **10,** 5. L'Institut **18** (No. 608) 342. Dies. Journ. **38,** 348. Ann. Chem. Pharm. **60,** 312.

[2]) Compt. rend. **31,** 538.

[3]) Lehrb. **3,** 120.

[4]) Lehrb. **4,** 777.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **113,** 293.

[6]) Daselbst **120,** 132.

[7]) Chem. d. Benzolder. S. 460.

zufolge den Untersuchungen von Victor Meyer und Ador[1]), welche von Nölting[2]), sowie von Limpricht und Berndsen[3]) bestätigt worden sind, die der Parareihe angehörige Verbindung.

Für die Erkenntniss der Constitution der Sulfanilinsäure war endlich der von den letztgenannten Chemikern gelieferte Nachweis, dass dieselbe, neben einer weiteren isomeren Verbindung, gleichzeitig mit der Laurent'schen Säure sich bilde, von hervorragender Bedeutung.

Als eigentliche Sulfanilidsäure $SO_2 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ OH \end{cases}$ darf man wohl eine Säure auffassen, welche schon i. J. 1855 Hilkenkamp[4]) durch Reduction von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak in Gestalt ihres Ammoniumsalzes erhalten zu haben glaubte und, ziemlich unglücklich, als Thiobenzolsäure bezeichnet hatte. Wenn Schmitt dieser Säure keine Erwähnung thut, so ist der Grund dazu jedenfalls in der Unsicherheit, welche über die Existenz derselben herrscht, zu finden.[5]) Da indessen verschiedene Bildungsweisen der Sulfanilinsäure die Vermuthung nahe legen, dass dieselbe doch mit der wahren Sulfanilidsäure in einem näheren Zusammenhange stehe und sich möglicherweise aus derselben durch Umlagerung bilden könne, so wäre eine von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Wiederholung der Hilkenkamp-schen Versuche sehr erwünscht.[6])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **156,** 290; **159,** 1. M. u. A. wiesen die Beziehung der Sulfanilin- zur Terephtalsäure nach. Sie führen damals, im Jahre 1871, auch die Resorcinbildung als in gleichem Sinne sprechend an, während ihnen die Entstehung von Chinon einigermaassen unerklärlich ist. Gegenwärtig wird jene überhaupt nicht mehr als beweiskräftig, die Oxydirbarkeit zu Chinon aber als charakteristisch für die Paraverbindungen angesehen!

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **8,** 819 (Corresp.).

[3]) Daselbst **7,** 1351; **8,** 431, 729, 1065.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **95,** 86.

[5]) Auffallender ist es dagegen, dass umgekehrt Hilkenkamp die von den französischen Chemikern entdeckten Säuren ganz unbeachtet lässt.

[6]) Für die Annahme einer derartigen Beziehung zwischen der Sulfanilin- und der Sulfanilidsäure würde auch die von Schmidt und

Immerhin dürfte für die Gerhardt'sche Säure der Name „Sulfanilinsäure“ dem gebräuchlicheren, aber offenbar falschen „Sulfanilsäure“ [1]) vorzuziehen sein.

Nach dieser kurzen historischen Einleitung zu meinen eigenen Untersuchungen übergehend, habe ich zunächst über

die Säure

selbst einige Bemerkungen zu machen.

Zur Darstellung derselben bediente ich mich des Verfahrens von Hofmann und Buckton[2]) (Behandeln von Anilin mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure) und zwar in der von Goslich[3]) beschriebenen Modification, indem ich schliesslich bis auf 180—200° erhitzte. Schmitt schreibt vor, bis zum Auftreten von schwefliger Säure zu erwärmen; diese entwickelt sich indessen in deutlich wahrnehmbarer Menge erst bei einer Temperatur von weit über 200°, wobei beträchtliche Verkohlung eintritt, während bei Innehalten der angegebenen niedrigeren Temperatur sofort ein nur wenig gefärbtes Product resultirt. Die Bildung der Säure ist bald vollendet; bei längerem Erhitzen bemerkt man manchmal schon in der Wärme die Ausscheidung von Krystallen derselben.

Zur Darstellung kleinerer Quantitäten habe ich es bequemer gefunden, anstatt die Schwefelsäure zu dem in einer Schale befindlichen Anilin, mit Victor Meyer und Ador[4]) umgekehrt letzteres in einen mit der ersteren gefüllten

---

Schaal (Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1367) nachgewiesene Identität der Naphtylaminsulfonsäure mit der von Piria (Ann. Chem. Pharm. **78**, 34; Ann. Chim. Phys. [3] **31**, 217) neben der Sulfonnaphtalidid-(Thionaphtam-)säure erhaltenen Naphthionsäure sprechen; nur unter solchem Gesichtspunkte ist es überhaupt verständlich, wenn jene Chemiker sagen, dass die Analogie zwischen der Sulfanil- und der Naphthionsäure sie veranlasst habe, die Identität der letzteren mit der von Laurent aus Nitronaphtalinsulfonsäure erhaltenen Säure zu bezweifeln.

[1]) Die Chloranil- und die Nitranilsäure führen allerdings ihre Namen mit noch weniger Berechtigung.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 63.

[3]) Daselbst **180**, 96.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 5.

Kolben einzutröpfeln, wodurch das lästige Festwerden der Masse ziemlich vermieden wird; nachdem alles Anilin zugesetzt ist, wird der Kolben in eine Schale entleert und die Reaction wie gewöhnlich zu Ende geführt.

Goslich giebt an, neben den gewöhnlichen, leicht verwitternden Blättern der Sulfanilinsäure luftbeständige, säulenförmige Krystalle mit demselben Wassergehalt von 1 Molekül beobachtet zu haben. Ich erhielt dieselben ebenfalls aus den schwach eingedampften Mutterlaugen, kann indessen hinzufügen, dass sie sich morphologisch ohne Schwierigkeit auf die gewöhnlichen Krystalle der Säure zurückführen lassen, wie die letzteren denn überhaupt nach den verschiedensten Dimensionen ausgebildet, grossentheils auch sehr verzerrt, auftreten. Aus concentrirteren Lösungen erhaltene Prismen verwitterten ebenso rasch, wie die Blätter. Die, wie schon lange bekannt, rhombischen Krystalle sind von dem basischen Pinakoid, durch dessen Vorherrschen die Blätter entstehen, dem Makropinakoid und der oft sehr ungleichmässig vertretenen Pyramide begrenzt; seltener kommt auch das Brachypinakoid hinzu.

Aus sehr verdünnten, etwa einprocentigen Lösungen schiessen nun aber monokline[1]), ebenfalls leicht verwitternde Krystalle an, welche 2 Moleküle Wasser enthalten:

0,3235 Grm. verloren bei 100° 0,056 Grm. H_2O = 17,3 pCt.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases} \cdot 2\,H_2O$ verlangt 17,2 pCt.

Die Krystalle werden von dem vorherrschend ausgebildeten basischen Pinakoid, dem Orthopinakoid, der positiven und der mit auffallender Regelmässigkeit fast stets nur einflächig auftretenden negativen Hemipyramide begrenzt.

Wir finden somit auch hier wieder die Regel bestätigt, dass eine und dieselbe Substanz in um so unregelmässigeren Formen krystallisirt, je mehr Wasser sie gebunden enthält.

In einer Krystallisation aus verdünnter Lösung beob-

---

[1]) Diese, sowie alle übrigen krystallographischen Angaben sind nur auf Augenmaass, nicht auf goniometrische Bestimmungen gegründet.

achtete ich einmal neben den klinoëdrischen Krystallen auch solche der rhombischen Form. Die Flächen derselben waren indessen ganz rauh, und bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass hier eine Pseudomorphose der monoklinen Säure nach der rhombischen vorlag.

Wie demnach die Sulfanilinsäure in zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalte, so krystallisirt nach Limpricht und Berndsen[1]) auch die Orthoamidophenylsulfonsäure entweder mit $^1/_2\,H_2O$ oder wasserfrei. Die Metamidophenylsulfonsäure enthält $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser. Armstrong[2]) erhielt indessen durch Reduction einer aus Nitrobenzol mittelst Sulfuryloxychlorid dargestellten Säure eine Amidophenylsulfonsäure mit 1 Molekül Wasser; wenn er es hier nicht mit einem Gemenge zu thun hatte oder wenn man nicht an eine der Fittica'schen vierten Nitrobenzoësäure entsprechende vierte Nitrophenylsulfonsäure denken will, so krystallisirt möglicherweise also auch die dritte Isomere mit verschiedenen Krystallwassermengen.

Salze der Sulfanilinsäure.

Gerhardt hat mehrere Salze der Sulfanilinsäure dargestellt, jedoch nur zum Theil näher untersucht. Da mir eine Beschreibung neuer Salze ohne hervorragendes Interesse zu sein schien, so glaubte ich mich im Wesentlichen auf Krystallwasserbestimmungen mit den schon dargestellten beschränken zu sollen.

Das sulfanilinsaure Natron hat die Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases}.2H_2O$. In den Referaten über die Gerhardt'sche Arbeit, zweifelsohne auch in der mir leider nicht zugänglichen Originalabhandlung selbst, findet sich zwar die von da in die Handbücher übergegangene Angabe, dass dasselbe 1 Molekül Wasser enthalte, doch beruht dies jeden-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 457.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 356. Zeitschr. f. Chem. [2] **7**, 321. Journ. Chem. Soc. [2] **9**, 173.

falls nur auf einem Druckfehler, da Gerhardt's eigene Analyse 2 Moleküle ergiebt. Dasselbe Resultat erhielt auch ich.

1,436 Grm. verloren bei 110° 0,220 Grm. H_2O = 15,3 pCt.
1,8395 Grm. verloren 0,287 Grm. H_2O = 15,6 pCt. Berechnet 15,6 pCt.

Das Salz krystallisirt aus stark concentrirter Lösung in Blättern, aus verdünnterer in schönen Platten, welche dem rhombischen System angehören, und an welchen man folgende Flächen beobachten kann: oP, P, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$.

Sulfanilinsaures Kali, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3K\end{cases}.1\frac{1}{2}H_2O$.

1,870 Grm. verloren bei 110° 0,216 Grm. H_2O = 11,55 pCt.
1,417 Grm. verloren 0,160 Grm. H_2O = 11,3 pCt. Ber. 11,3 pCt.
0,287 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,118 Grm. K_2SO_4 = 18,4 pCt. K. Ber. 18,5 pCt.

Flache rhombische Prismen, durch mehrere Pyramiden und das basische Pinakoid begrenzt.

Aus Alkohol, worin es selbst in der Siedhitze nur schwer löslich ist, krystallisirt das Salz in feinen Nadeln.

Das Ammonsalz enthält ebenfalls $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, welche es bei 100° oder im Vacuum über Schwefelsäure abgiebt.

1,9835 Grm. verloren 0,2555 Grm. H_2O = 12,9 pCt. Ber. 12,4 pCt.

Es krystallisirt in flachen rhombischen Prismen, jedoch in anderer Ausbildung wie das Kalisalz. Die Lösung wird beim Eindampfen sauer.

Sulfanilinsaurer Baryt, $\left(C_6H_4\begin{cases}NH\\SO_3\end{cases}\right)_2Ba.3\frac{1}{2}H_2O$.

0,6965 Grm. verloren bei 110° 0,081 Grm. H_2O = 11,6 pCt.
3,213 Grm. verloren 0,3705 Grm. H_2O = 11,5 pCt. Ber. 11,6 pCt.

Schöne rhombische Prismen der Formel $\infty\bar{P}\infty.\infty P.\bar{P}\infty$.

Das sulfanilinsaure Kupfer wurde von Gerhardt in kurzen schwarzgrünen Prismen von der Zusammensetzung $\left(C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3\end{cases}\right)_2Cu.4H_2O$ erhalten, welche ihr Krystallwasser erst bei einer über 100° liegenden Temperatur abgaben. Ich

erhielt ein ebenso aussehendes Salz mit dem gleichen Gehalt an Krystallwasser; dasselbe wurde aber durch Erhitzen auf 100° vollständig ausgetrieben.

2,4695 Grm. verloren 0,3705 Grm. H_2O = 15,0 pCt.

1,262 Grm. verloren 0,1865 Grm. H_2O = 14,8 pCt. Ber. 15,0 pCt.

0,4665 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,094 Grm. $Cu_2S + CuO$ = 16,1 pCt. Cu. Ber. 15,6 pCt.

Die entwässerten Krystalle waren ferner nicht gelb, sondern bei 100° röthlichbraun, bei gewöhnlicher Temperatur grün.

Sollte dieser Unterschied zwischen dem von Gerhardt und dem von mir dargestellten Salze dem Unterschiede der beiden rhombischen Sulfanilinsäuremodificationen parallel gehen?

Bei stärkerem Erhitzen zeigte auch mein Salz das von Gerhardt beschriebene starke Aufblähen.

Das Silbersalz krystallisirt nach Gerhardt in wasserfreien Schüppchen.

Das verhältnissmässig schwer lösliche Anilinsalz bildet Nadeln, welche sich indessen nur aus concentrirten Lösungen isolirt, aus verdünnteren dagegen zu mikrokrystallinischen Rosetten vereinigt ausscheiden und, wie sämmtliche bisher untersuchte Salze des Anilins, kein Krystallwasser enthalten. Dieser Körper ist wegen seiner anomalen Zusammensetzung, welcher die Formel $2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}\cdot C_6H_7N$ entspricht, und wegen seines Verhaltens beim Erhitzen nicht uninteressant.

0,292 Grm. gaben 23 Ccm. Stickgas. T. = 20°, Bar. = 756,3 Mm.

0,203 Grm. gaben 0,226 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
N	9,6	9,0
S	14,6	15,3

(Ein neutrales Salz würde 10,5 pCt. N und 12,0 pCt. S enthalten.)

In kochender Lösung erleidet es Dissociation; aber auch in trocknem Zustande verliert es bei 150° den ganzen Anilingehalt, und die freie Säure bleibt zurück.

0,5185 Grm. verloren 0,111 Grm. = 21,4 pCt.
0,644 Grm. verloren 0,140 Grm. = 21,7 pCt. Ber. 21,2 pCt.

Offenbar ist dieses Salz, welches das Anilin nicht fester gebunden enthält, als luftbeständige Salze das Krystallwasser, nur als sog. moleculare Verbindung anzusehen; die schwachen Verwandtschaftskräfte der Sulfanilinsäure vermögen nicht, die latenten Valenzen des Anilinstickstoffs zu erregen, wie es zur Bildung eines normalen „Anilium"-Salzes nothwendig wäre.

Naturgemäss schliesst sich hier die Frage an, ob diese Säure im Stande sei, mit noch schwächeren Basen, wie den Amiden etc., überhaupt Verbindungen einzugehen.

Die Lösungen der sämmtlichen Salze färben sich beim Eindampfen mehr oder weniger braunroth.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors; Phosphanilidsulfonverbindungen.

Das Verhalten des Fünffach-Chlorphosphors gegen Sulfanilinsäure ist schon von Glutz und Schrank[1]) geprüft worden; dieselben lassen es indessen unentschieden, ob sich das Chlorid dieser Säure gebildet habe.

Das entstehende Chlorid ist in der That sehr zersetzlich; daher gelang es auch mir nicht, selbst als ich nach Baeyer's[2]) Vorgange die Einwirkung unter trocknem Benzol von statten gehen liess, ein vollkommen reines Product zu erhalten. Aus der filtrirten Benzollösung schieden sich beim Verdunsten kleine, körnige (unter dem Mikroskop charakteristisch spindelförmige), nur wenig gefärbte Krystalle aus, welche bei 158° schmolzen und sich als stark phosphorhaltig erwiesen.

0,2525 Grm. gaben 0,197 Grm. $BaSO_4$.
0,259 Grm. gaben 0,3435 Grm. $AgCl$ und 0,095 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Die späterhin noch weiter aufzulösende Formel $C_6H_5NSPO_3Cl_3$, welche, aus diesen Daten allein allerdings

---

[1]) Dies. Journ. [2] **2**, 223.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 456.

kaum mit genügender Sicherheit ableitbar, dem entstandenen Chlorid zweifelsohne zukommt, verlangt:

		Gefunden.
S	10,4	10,7
P	10,05	10,2
Cl	34,5	32,8

Der Körper ist sowohl in Aether als auch in heissem Chloroform löslich.

In der Absicht, den diesem Chloride entsprechenden Aether darzustellen, goss ich die durch Erwärmen eines trocknen Gemisches von sulfanilinsaurem Kali und Fünffach-Chlorphosphor auf dem Wasserbade erhaltene trübe, bräunliche Flüssigkeit, sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, in absoluten Alkohol, filtrirte und fügte dann Wasser hinzu. Dabei entstand eine starke milchige Fällung, welche sich als gelbbräunliches Oel zu Boden setzte. Dieses erstarrt, meist erst nach einigen Tagen, zu einem Haufwerk von Krystallen, welche zur Reinigung wiederholt in Alkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt werden. Zunächst scheidet sich stets wieder eine Milch aus, welche jedoch allmählich immer rascher erstarrt. Man erhält so schliesslich längliche, schiefwinklige Blättchen, welche sich oft zu langen Spiessen an einander fügen und bei 102° schmelzen. Die Analyse derselben führte zu der Formel

$$C_{12}H_{20}NSPO_6.$$

0,4155 Grm. gaben 0,644 Grm. CO_2 und 0,2445 Grm. H_2O.
0,321 Grm. gaben 13 Ccm. N. T. = 11,5°, Bar. = 748,3 Mm.
0,4415 Grm. gaben 0,303 Grm. $BaSO_4$.
0,3975 Grm. gaben 0,135 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	144	42,7	42,2
H_{20}	20	5,9	6,5
N	14	4,15	4,7
S	32	9,5	9,4
P	31	9,2	9,5
O_6	96	28,5	—
	337	99,95	

Jene empirische Formel lässt sich auflösen in:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}$$

oder:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases},\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}$$

von welchen Formeln die erstere, wie weiter unten dargethan wird, die Constitution des Körpers richtig ausdrückt. Danach ist der Körper als ein Derivat der von Wallach und Heymer[1]) als Phenyläther dargestellten Phosphanilidsäure, als Phosphanilidsulfonsäureäther, das zu Grunde liegende Chlorid als Phosphanilidsulfonchlorid zu betrachten. Die Bildung dieses letzteren ist leicht verständlich nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2.OK\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}NH.POCl_2\ ^{2})\\SO_2Cl\end{cases} + KCl + HCl.$$

Die Reaction verläuft jedenfalls in zwei Phasen, indem sich zunächst Sulfanilinchlorid und Phosphoroxychlorid bilden.

Ein Analogon dieses Aethers ist der vor einiger Zeit von Wachendorff[3]) dargestellte Urethanbenzoësäureäther, welcher sich von der Kohlensäure ebenso ableitet, wie der in Rede stehende Körper zugleich von der Schwefel- und der Phosphorsäure. Als ein entsprechendes, allerdings etwas ferner stehendes Derivat der Sulfanilinsäure selbst sei hier auch die Verbindung erwähnt, welche Magatti[4]) kürzlich aus Phenylsenföl und Schwefelsäureanhydrid erhalten und als Anhydrid der Phenylensulfonsulfocarbaminsäure bezeichnet hat. Analog dem von mir dargestellten Aether wären diese Körper als Carbanilidcarbonsäureäther und Thiocarbanilidsulfonsäureanhydrid aufzufassen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 1235.

[2]) Das aus demselben unter Salzsäureentwicklung entstehende Zersetzungsproduct ist wahrscheinlich $C_6H_4\begin{cases}N.POCl\\SO_2Cl\end{cases}$.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 702.

[4]) Daselbst **11**, 2267.

Die Anwendung von Natriumäthylat an Stelle des Alkohols behufs Ueberführung des Chlorids in den Aether scheint keine wesentlichen Vortheile zu bieten; eine Nebenreaction unter Bildung von Sulfonsäure und Chloräthyl hat nicht statt.

In Folge der nöthigen Reinigungsprocesse ist die Ausbeute gering, besonders da der Aether, so lange er noch flüssig ist, durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzt wird — und zwar unter Bildung von Sulfanilinsäure, offenbar in Folge der Unbeständigkeit der freien Phosphanilidsulfonsäure — andererseits aber gerade unter Wasser noch am besten zu erstarren scheint. Durch directes Umkrystallisiren lassen sich farblose Krystalle kaum erhalten.

Beim Eingiessen des aus sulfanilinsaurem Kali und Phosphorchlorid erhaltenen Productes in Methylalkohol entsteht in entsprechender Weise der Phosphanilidsulfonsäuremethyläther, welcher sich beim Ausfällen mit Wasser ebenfalls zunächst als Milch abscheidet; diese erstarrt indessen bedeutend rascher, als die Aethylverbindung. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol und nochmaliges Fällen wird der Körper gereinigt. Da er sich in flüssigem Zustande noch bedeutend leichter zersetzt, als die homologe Verbindung, so muss man hierbei sehr vorsichtig verfahren. Man thut gut, das erste Mal aus möglichst concentrirter Lösung zu fällen, damit das abgeschiedene Oel sich alsbald zu grösseren Tropfen vereinige, bei der zweiten Operation aber einige fertige Kryställchen hinzuzufügen, wodurch rasche Erstarrung der ganzen Masse eintritt. Man erhält so farblose Schüppchen vom Schmelzpunkt 114°. Die analytischen Daten entsprechen der Zusammensetzung

$$C_9H_{14}NSPO_6 = C_6H_4 \begin{cases} NH.PO \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases} \\ SO_2.OCH_3 \end{cases}.$$

0,452 Grm. gaben 0,599 Grm. CO_2 und 0,2055 Grm. H_2O.
0,2445 Grm. gaben 0,199 Grm. $BaSO_4$.
0,3545 Grm. gaben 0,1355 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_9	108	36,6	36,1
H_{14}	14	4,75	5,05
N	14	4,75	—
S	32	10,85	11,2
P	31	10,5	10,7
O_6	96	32,5	—
	295	99,95	

Beide Körper werden von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroleumäthers und des Schwefelkohlenstoffs, leicht anfgenommen; die Methylverbindung ist auch in Aether schwer löslich. Sie krystallisiren aus diesen Lösungen gut aus.

Dass bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Säureamide unter Umständen phosphorhaltige Verbindungen entstehen, ist durch die Untersuchungen von Wichelhaus[1]), insbesondere aber durch die zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen veröffentlichten Arbeiten Wallach's[2]) zur Genüge bekannt. Wie dieses für die organische Chemie so wichtige Reagens zu den eigentlichen Amidosäuren sich verhält, scheint indessen noch so gut wie gar nicht untersucht worden zu sein. In den Arbeiten über die substituirten Benzolsulfonsäuren, welche im Greifswalder Laboratorium mit so grosser Consequenz durchgeführt sind, vermisst man z. B. bei den Amidosäuren die Erwähnung der Chloride fast durchgängig, welche doch als gute Kriterien der Identität oder Isomerie bei den anderen Säuren regelmässig beschrieben sind. Eine Anwendung der mitgetheilten Reaction auf die Amidobenzoësäuren etc. dürfte daher wohl von allgemeinerem Interesse sein.

Wie gesagt, ist die angenommene Constitution des Aethers nicht die einzig denkbare. Das Phosphoryl könnte auch in das Phenyl eingetreten sein und so Verbindungen

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 502.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **184**, 28. Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 299. Wallach und Huth, das. **8**, 317; **9**, 424.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ PO\begin{cases}OC_nH_{2n+1}\\ OC_nH_{2n+1}\end{cases},\\ SO_2.OC_nH_{2n+1}\end{cases}$$

welche als Sulfonverbindungen nicht der Phosphanilid-, sondern einer Amidophosphenylsäure[3]) aufzufassen wären, erzeugt haben. Selbst wenn wir die gewiss wahrscheinliche Annahme machen, dass das primär entstandene Phosphoroxychlorid zunächst auf das Amid einwirke, so ist doch bei der bekannten Neigung des Anilids, $NH.C_6H_5$, in Amidophenyl, $NH_2.C_6H_4$, überzugehen, eine Atomwanderung innerhalb des Moleküls nicht ausgeschlossen. Gerade das Beispiel der Sulfanilinsäure, welche sich statt der zu erwartenden Sulfanilidsäure bildet, mahnt hier zu vorsichtigem Urtheil. Ist doch von dem genannten Phosphanilidphenyläther selbst nicht mit Sicherheit nachgewiesen, dass sich derselbe in der That von einer wahren Anilidsäure ableite. Aus dem Verlaufe des Spaltungsprocesses des Aethyläthers durch Wasser einerseits und dem Verhalten der Dibrom- und der Dimethylsulfanilinsäure gegen Phosphorchlorid andererseits glaube ich indessen, die oben ausgesprochene Ansicht über die Constitution der neuen Verbindungen mit Bestimmtheit als die richtige erkannt zu haben. —

Ich will hier gleich noch auf zwei andere Reactionen aufmerksam machen, vermittelst welcher man möglicherweise Phosphanilidsulfonsäureverbindungen gewinnen kann: einmal wird sich durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Phosphanilidsäurephenyläther gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.PO\begin{cases}OC_6H_5\\ OC_6H_5\end{cases} + Cl.SO_2.OC_2H_5$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_6H_5\\ OC_6H_5\end{cases} + HCl\\ SO_2.OC_2H_5\end{cases}$$

vielleicht ein Diphenyläthyläther bilden, wenigstens lassen Versuche von Wenghöffer[1]) über die Einwirkung jener

[1]) Michaëlis und Benzinger, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 513.

[2]) Dies. Journ. [2] **16**, 448. Eventuell würde dabei auch die entsprechende Diphenyläthersäure entstehen, wenn nicht in Folge der

Sulfurylverbindung auf Anilin dies nicht unmöglich erscheinen; zweitens aber kann in Analogie mit der Piria'schen Reaction (Reduction von Nitroverbindungen mit schwefligsaurem Ammoniak) die Einwirkung von phosphorigsaurem Ammoniak auf Nitrophenylsulfonsäuren zum Ziele führen.

Spaltung des Phosphanilidsulfonsäureäthers durch Wasser. Die Aethylverbindung schmilzt in kochendem Wasser leicht zu einem farblosen Oele, welches darin untersinkt und sich allmählich auflöst, wobei die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt und im Destillate Alkohol deutlich nachweisbar wird. Bei stärkerem Eindampfen scheiden sich schliesslich Krystalle ab, welche aus reiner Sulfanilinsäure bestehen, während Phosphorsäure nur in Spuren vorhanden ist. Wird das alkoholfreie Filtrat der Krystalle, mit etwas Wasser verdünnt, im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf 150°—160° erhitzt, so ist in der ein wenig dunkel gefärbten Flüssigkeit jetzt reichlich Phosphorsäure nachweisbar, während das Destillat derselben wieder eine schwache Jodoformreaction giebt. Es hat also zweifelsohne zunächst eine Spaltung in Sulfanilinsäure, Alkohol und Aetherphosphorsäure stattgefunden, welche letztere erst bei der höheren Temperatur weiter in Phosphorsäure und Alkohol zersetzt wird. Eine Abspaltung von Aetherphosphorsäure aus einer Verbindung, welche das Phosphoryl direct an Phenyl gebunden enthielte, ist aber höchst unwahrscheinlich.

Von salpetriger Säure wird die in Wasser suspendirte Aethylverbindung leicht angegriffen; es entsteht eine ölige Diazoverbindung, welche sich unter sofortiger Zersetzung auflöst; beim Verdunsten krystallisirt dann eine Säure in Nadeln aus. Dieser Process ist jedoch noch nicht eingehender untersucht worden.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dibromsulfanilinsäure.

Die Anwendung der beschriebenen Reaction auf die von Schmitt entdeckte Dibromsulfanilinsäure schien mir ein dop-

---

Gegenwart der beiden Phenolreste die Reaction überhaupt einen complicirteren Verlauf nimmt.

peltes Interesse zu besitzen. Goslich[1]) hat nämlich aus der Paramidometanitrophenylsulfonsäure, welche jener Säure analog als Nitrosulfanilinsäure zu betrachten ist, mittelst Chlorphosphor ein Chlorid, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)SO_2.Cl$, dargestellt, und es fragt sich nun, ob im vorliegenden Falle das Brom ebenso wie dort das Nitryl den Eintritt des Phosphoryls in das Molekül verhindere. Sollte dies aber, wie bei der sonst sich documentirenden Verschiedenheit der Wirkung, welche Halogene und Nitryl in Bezug auf den Eintritt neuer Atomgruppen in aromatische Verbindungen ausüben, vielleicht zu erwarten war, nicht geschehen, so ist damit zugleich die angenommene Constitution der neuen Körper bestätigt; denn bekanntlich werden — sofern es sich von Anfang an um directe Substitution handelt — durch Atome oder Radicale saurer Natur stets nur die Ortho- und Para-Wasserstoffatome des Anilins (wie des Phenols) vertreten, diese sind aber im vorliegenden Falle nicht mehr vorhanden.

Fünffach-Chlorphosphor und dibromsulfanilinsaures Kali, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz, wirken bei gelindem Erwärmen auf einander ein, indem die Masse sich verflüssigt und reichlich Salzsäure entwickelt. Als die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde, wie früher, das Product in Alkohol gegossen und dann filtrirt. Die klare Flüssigkeit schied in geringer Menge kleine farblose Nädelchen ab, über deren Untersuchung weiter unten berichtet ist, sie wurde daher nochmals filtrirt und dann mit Wasser versetzt. Dabei wurde je nach der Concentration entweder direct eine flockige Fällung erhalten, die sich unter dem Mikroskop als aus sternförmig vereinigten Nädelchen bestehend zu erkennen gab, oder zunächst eine Milch, welche sich jedoch rasch in oft ziemlich lange, haarfeine Nadeln umwandelte. Dieser Körper war in der That phosphorhaltig. Liess jedoch schon der zwischen weiten Grenzen differirende Schmelzpunkt, welcher durch wiederholte Fällung noch erniedrigt zu wer-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **180,** 103.

den schien, vermuthen, dass der Körper eine Zersetzung erlitten habe, so zeigte eine quantitative Bestimmung des Phosphorgehaltes ganz unzweifelhaft, dass durch das Wasser eine theilweise Abspaltung des Phosphorsäurerestes stattgefunden hatte.

Dass jedoch in der That die Reaction ganz ähnlich wie bei der Sulfanilinsäure verläuft, also unter Bildung von Dibromphosphanilidsulfonchlorid, ergab sich positiv aus der Untersuchung der erwähnten Nädelchen, welche direct aus Alkohol auskrystallisirt waren, trotzdem die erhaltenen Zahlen nicht auf eine ganz einheitliche Verbindung deuteten. Jenes Chlorid nämlich wird durch Alkohol wesentlich in der Weise zersetzt, dass von den darin enthaltenen drei Chloratomen nur zwei, offenbar die im Rest des Phosphoroxychlorids gebundenen, durch Aethoxyl ersetzt werden, während das dritte, als Sulfonchlorid vorhanden, unangegriffen bleibt; theilweise allerdings wird das Chlorid auch gänzlich in Aether verwandelt, welcher sich dann der niederfallenden intermediären Verbindung beimischt. Die Nädelchen bestehen demnach wesentlich aus Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid:

$$C_{10}H_{13}Br_2NSPO_5Cl = C_6H_2Br_2\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\\SO_2.Cl\end{cases}$$

gemengt mit etwas Dibromphosphanilidsulfonsäureäther:

$$C_{12}H_{18}Br_2NSPO_6 = C_6H_2Br_2\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases},\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}$$

wie die folgenden analytischen Daten ausweisen:

0,1585 Grm. gaben 0,1515 Grm. CO_2 und 0,060 Grm. H_2O.
0,171 Grm. gaben 0,084 Grm. $BaSO_4$.
0,256 Grm. gaben 0,0605 Grm. $Mg_2P_2O_7$.
0,2205 Grm. gaben 0,228 Grm. $AgBr + AgCl$.
0,2695 Grm. gaben beim Kochen mit salpetersaurem Silber 0,068 Grm. $AgCl$.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}Br_2NSPO_5Cl$.		Gefunden.
C_{10}	120	24,7	26,1
H_{13}	13	2,7	4,2 [1]
N	14	2,9	—
S	32	6,6	6,75
P	31	6,4	6,6
Br_2	160	33,0	33,3 [2]
Cl	35,5	7,3	6,2
O_5	80	16,5	—
	485,5	100,1	

Durch Beimengung des Aethers zu dem Aetherchlorid wird der Kohlenstoffgehalt erhöht, der Chlorgehalt aber herabgedrückt, während die procentischen Mengen an Schwefel, Phosphor und Brom dadurch nur wenig geändert werden.

Der Körper schmilzt bei etwa 170°; er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol.

Wenn es mir allerdings wesentlich nur darauf ankam, den Verlauf der Reaction zwischen Phosphorchlorid und Dibromsulfanilinsäure zu studiren, und dieser Zweck auch als erreicht anzusehen ist, so muss ich es doch aus einem Grunde bedauern, das beschriebene Aetherchlorid nicht in ganz reinem Zustande erhalten zu haben: es ist, so viel mir bekannt, der erste überhaupt dargestellte Körper, welcher acht verschiedene Elemente atomistisch verbunden enthält.

Dimethylsulfanilinsäure und deren Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor.

Es war vorauszusetzen, dass ganz verschieden von der Dibromsulfanilinsäure sich die Dimethylsulfanilinsäure dem Chlorphosphor gegenüber verhalten würde. Während bei jener, nach den bisherigen Erfahrungen zu schliessen, das

[1]) Der Wasserstoffgehalt ist leider zu hoch gefunden, worauf indessen, namentlich bei der geringen, zur Verbrennung angewandten Substanzmenge, wohl kein Gewicht gelegt zu werden braucht.

[2]) Aus der Gesammtmenge des Silberniederschlages nach Abzug des aus der letzten Bestimmung sich ergebenden AgCl berechnet.

Phosphoroxychlorid unter Substitution im Amid eingewirkt haben wird, kann dasselbe hier, falls nicht durch die nascirende Salzsäure eine Abspaltung von Methyl stattfindet, offenbar nur in das Phenyl eintreten. Wahrscheinlicher ist wohl die Annahme, dass diese secundäre Reaction des Phosphoroxychlorids überhaupt nicht erfolgt. In der That wurde durch Behandeln des entstandenen Productes mit Alkohol auch einfach der Aether der Dimethylsulfanilinsäure, und damit ein neues Argument zu Gunsten der Auffassung der aus den beiden anderen Säuren dargestellten Körper als Phosphanilidverbindungen erhalten. — Der Beschreibung jenes Aethers muss ich indessen noch einige Notizen über die Säure und deren Bariumsalz voranschicken.

Die Dimethylsulfanilinsäure wurde von G. A. Smyth[1]) und ziemlich gleichzeitig von Armstrong und Prevost[2]) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, später von Wenghöffer[3]) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Dimethylanilin erhalten.

Die Eigenschaften der freien Säure sind genauer nur von dem erstgenannten Forscher beschrieben, dessen Angaben ich im allgemeinen bestätigen kann. Sie krystallisirt in schief achteckigen, wahrscheinlich triklinen Platten, welche, wie schon Smyth gefunden, 1 Molekül Krystallwasser enthalten, ausserdem aber auch eine grosse Neigung zur Bildung mikroskopischer Wassereinschlüsse zu besitzen scheinen. An der Luft verwittern sie nicht. Was das Verhalten der Säure in der Hitze betrifft, so weichen allerdings meine Beobachtungen von denen des genannten Chemikers erheblich ab; derselbe giebt nämlich an, dass bei 150° Schmelzung und Zersetzung unter starkem Aufblähen eintreten, während ich dieselben Erscheinungen erst bei 230° wahrnahm, einer Temperatur, bei der auch die Sulfanilinsäure sich zersetzt.

Das Ergebniss einer Verbrennung der aus dem Aether

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 344; **7**, 1237.

[2]) Armstrong, Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 663.

[3]) Dies. Journ. [2] **16**, 448.

wieder abgeschiedenen Säure, die bei 205° noch ganz ungeschmolzen war, möge hier angeführt werden:

0,308 Grm. gaben 0,540 Grm. CO_2 und 0,1595 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	47,8	47,8
H	5,5	5,75

Das Bariumsalz wurde von Smyth in Platten von der Zusammensetzung $\left(C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2.O\end{cases}\right)_2 Ba.3H_2O$, von Armstrong und Prevost in Nadeln mit derselben Krystallwassermenge erhalten. Die Vermuthung Armstrong's, dass beide Salze identisch seien, ist jedenfalls richtig, indem die Dimensionen der stets flachen Nadeln je nach der Concentration der Lösung zwischen äusserster Zartheit und beträchtlicher Entwicklung in Länge und Breite schwanken können; letzterenfalls kann man an ihnen die Combination $oP.\breve{P}\infty.\infty P$ erkennen.

Ich lege Gewicht darauf, alle diese Formen als Blattnadeln zu bezeichnen: aus stark verdünnter Lösung krystallisirt nämlich ein anderes Salz in ausgesprochenen, rhombischen Platten, welche lamellar aufgebaut sind und der Formel $oP.P$ entsprechen, dabei Neigung zu hemimorpher oder auch sphenoidischer Ausbildung zu besitzen scheinen. Im Gegensatz zu den luftbeständigen Krystallen des ersteren Salzes verwittern diese an der Luft äusserst rasch. Sie haben die Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2.O\end{cases}\right)_2 Ba.(3+8)H_2O;$$

drei Moleküle Wasser sind gerade wie in dem nadelförmigen Salze fester gebunden und gehen erst bei 100° fort, acht derselben dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur daraus ab:

1,0865 Grm. verloren an der Luft 0,210, bei 100° weitere 0,075 Grm. H_2O.

1,0475 Grm. verloren 0,2045 und 0,0725 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.	
$8H_2O$	19,6	19,3	19,5
$3H_2O$	7,35	6.9	6,9

Die äusserst schnell vor sich gehende Verwitterung bietet unter dem Mikroskop ein sehr interessantes Bild dar. Sie wird dadurch eingeleitet, dass feine Sprünge in der Richtung der Brachyaxe entstehen, welche von weniger ausgebildeten Sprüngen in der Richtung der Makroaxe netzförmig durchsetzt werden. Alsbald wird von verschiedenen Centren aus die Masse mehr oder weniger opak, und man sieht von dort ganz deutlich Nadeln strahlenförmig fortwachsen, die ganze Fläche schliesslich erfüllend. Diese Nadeln sind offenbar das Salz mit drei Molekülen Krystallwasser. Die Oberfläche der verwitterten Platten verleiht ihnen einen eigenthümlich strahligen, milden Schimmer.

Aus dem Bariumsalz wurde vermittelst schwefelsauren Kalis das Kalisalz dargestellt, welches in ebenfalls leicht verwitternden Blättern krystallisirt, so dass es fast scheint, als ob in Hinsicht auf Luftbeständigkeit die Dimethylsulfanilinsäureverbindungen sich im allgemeinen umgekehrt verhalten, wie die der Sulfanilinsäure; von diesen sind die Salze beständig, während die Säure in der Hauptmodification leicht verwittert; unter jenen dagegen neigen die Salze zur Verwitterung, die Säure selbst ist luftbeständig.[1])

Während der dimethylsulfanilinsaure Baryt selbst in der Wasserbadwärme von Phosphorchlorid nur langsam angegriffen wird, tritt das Kalisalz schon beim Zusammenmischen

---

[1]) Andererseits ist die Analogie, welche die Sulfanilinsäureverbindungen und deren methylirte Derivate in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse des Krystallwassers zeigen, recht interessant:

Säuren:	Barytsalze:
$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}\cdot H_2O$	$\left(C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba\,.\,3\frac{1}{2}\,H_2O$
$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CH_3\\SO_3H\end{cases}\,.\,H_2O$	$\left(C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CH_3\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba\,.\,3\frac{1}{2}\,H_2O$
$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_3H\end{cases}\,.\,H_2O$	$\left(C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba\,.\,3\,H_2O.$

Dabei sind für die Monomethylsulfanilinsäure die von Limpricht und Mundelius (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1350) gefundenen Werthe zu Grunde gelegt, welche allerdings von den von Smyth (daselbst 7, 1237) erhaltenen abweichen.

mit demselben in Reaction. Zur Darstellung des Chlorids resp. Aethers thut man daher gut, von diesem Salze auszugehen. Die entstandene flüssige Masse wird in Alkohol oder, wie es scheint besser, Natriumäthylat-Lösung gegossen, und das Filtrat[1]) alsdann mit Wasser ausgefällt. Die abgeschiedene Milch erstarrt gewöhnlich erst nach längerer Zeit zu einer meist kaum krystallinischen Masse, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen zu reinigen ist. Man erhält so weisse, atlasglänzende Schüppchen, welche im Aussehen dem sogenannten Paragonitglimmer ähneln, bei 85° schmelzen und den erwarteten Dimethylsulfanilinsäureäther darstellen. Die analytischen Daten führen zu der Formel

$$C_{10}H_{15}NSO_3 = C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ SO_2 . O C_2H_5 \end{cases}.$$

0,329 Grm. gaben 0,6275 Grm. CO_2 und 0,187 Grm. H_2O.
0,170 Grm. gaben 8,5 Ccm. N. Bar. = 751,5 Mm., T. = 19,5°.
0,144 Grm. gaben 0,1485 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	52,4	52,0
H_{15}	15	6,5	6,3
N	14	6,1	5,7
S	32	14,0	14,2
O_3	48	21,0	—
	229	100,0	

Der Körper ist in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich; auch von kochendem Wasser wird er etwas gelöst und scheidet sich beim Erkalten zunächst als Milch wieder aus; bei längerem Erhitzen wird er unter Regeneration der Säure zersetzt.

Die Diazoverbindung der Sulfanilinsäure und Fünffach-Chlorphosphor wirken beim Erwärmen auf dem Wasser-

[1]) Da, namentlich bei Anwendung von Natriumäthylat die Filtration sehr langsam von statten geht, so kann man auch die unfiltrirte Flüssigkeit direct mit Wasser behandeln, welches die Chlormetalle auflöst und den Aether abscheidet.

bade durchaus nicht auf einander ein, was immerhin mit der jetzt allgemein üblichen Betrachtungsweise dieses Körpers als Anhydrid besser harmonirt, als mit der durch die Formel $C_6H_3N_2.SO_3H$ ausgedrückten Auffassung.[1])

Oxydation der Sulfanilinsäure durch übermangansaures Kali.

Durch dichromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure wird die Sulfanilinsäure bekanntlich, wie einerseits Victor Meyer und Ador[2]), andererseits Schrader[3]) gefunden haben, zu Chinon oxydirt. Vermittelst des übermangansauren Kalis dagegen durfte man nach den Versuchen von Glaser[4]), Alexeyeff[5]), sowie von Hoogewerff und van Dorp[6]), welche auf analoge Weise aus Anilin Azobenzol erhielten, erwarten, eine Sulfonsäure dieses letzteren Körpers zu gewinnen.

Die Sulfanilinsäure wurde als Kalisalz, das übermangansaure Kali in vierprocentiger Lösung angewandt. Die Oxydation geht schon in der Kälte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd leicht von statten, nur zum Schluss wurde sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Da die Flüssigkeit dabei eine Orangefarbe annimmt, so ist das Ende der Reaction sehr schwierig zu erkennen; immerhin zeigt der Uebergang in eine violettrothe Nüance, dass zur Oxydation von 1 Theil sulfanilinsaurem Kali etwa $2^3/_4$ Theile übermangansaures Kali nöthig sind, während, wenn der Process unter ganz analogen quantitativen Verhältnissen

---

[1]) Da eine passende Benennung für diese und die grosse Anzahl gleich constituirter Verbindungen noch nicht eingeführt ist, so möchte ich an dieser Stelle mir erlauben, für dieselben den Ausdruck „Sulfondiazide“ vorzuschlagen, welcher in „Lactid, Salicylid“ etc. sein Analogon hat.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 1. Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 5.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 759.

[4]) Zeitschr. f. Chem. [2] **2**, 308.

[5]) Daselbst [2] **3**, 34.

[6]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1936; **11**, 1202.

wie sie Hoogewerff und van Dorp beim Anilin feststellten, verliefe, etwa $3^3/_4$ Theile erforderlich sein würden.

Die Flüssigkeit, welche im Laufe der Oxydation eine alkalische Reaction angenommen hatte, wurde filtrirt und eingedampft. Dabei schieden sich schön rothe, häufig zwillingsartig verwachsene Kryställchen ab, welche durch die Analyse als das erwartete azophenyldisulfonsaure Kali erkannt wurden, während in der Mutterlauge die Producte der tiefer greifenden Oxydation: Oxalsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak, nachzuweisen waren.

Das azophenyldisulfonsaure Kali hat die Zusammensetzung:

$$SO_3K.C_6H_4.N=N.C_6H_4.SO_3K.2^1/_2H_2O.$$

1,9565 Grm. verloren bei 100° 0,1915 Grm. H_2O.

0,3195 Grm. verloren 0,031 Grm. H_2O.

0,3635 Grm. wasserfreies Salz gaben 23,75 Ccm. N. T. = 20°, Bar. = 747 Mm.

0,2845 Grm. gaben 0,316 Grm. $BaSO_4$.

0,2975 Grm. gaben 0,1275 Grm. K_2SO_4.

		Berechnet.	Gefunden.	
im wasserfreien Salz.	N	6,7	7,3	
	S	15,3	15,25	
	K	18,7	19,2	
	H_2O	9,7	9,8	9,7

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung giebt mit Chlorbarium einen orangefarbenen, selbst in siedendem Wasser kaum löslichen, krystallinischen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine in heissem Wasser lösliche Fällung von derselben Farbe. Durch Zinnchlorür wird sie beim Erwärmen entfärbt, offenbar unter Bildung von Hydrazophenyldisulfonsäure.

Der Körper ist wegen seiner Beziehung zu dem der Klasse der Tropäolinfarbstoffe angehörigen, von Griess[1]) beschriebenen Parazosulfoxylbenzolphenol, sowie dem von Jäger[2]) erhaltenen Parazophenol von Interesse. Wenn man

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2192. Auch Witt, das. **12**, 259.

[2]) Daselbst **8**, 1499.

ferner aus ihm eine Monosulfonsäure gewinnen kann, so wird deren Vergleichung mit der von dem erstgenannten Chemiker[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Azobenzol erhaltenen Säure vielleicht zu theoretisch nicht unwichtigen Schlussfolgerungen führen.

Uebrigens ist auch noch eine Azophenyldimetasulfonsäure bekannt; dieselbe wurde ziemlich gleichzeitig von Claus und Moser[2]), sowie von Limpricht und Mahrenholtz[3]) durch Reduction der Metanitrophenylsulfonsäure mit Natriumamalgam resp. Zinkstaub dargestellt. Analog wird sich nun vermuthlich auch die Azophenyldiparasulfonsäure, von der oben vorläufig nur das Kalisalz näher beschrieben ist, durch Reduction der entsprechenden Nitrophenylsulfonsäure bilden. Dahin abzielende Versuche muss ich, um Collision zu vermeiden, den genannten Forschern überlassen. Indessen wird es mir gestattet sein, die durch Oxydation erhaltene Säure genauer zu studiren, da eine Identificirung auf verschiedenen Wegen resultirender Körper immer wünschenswerth erscheint.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Die Sulfanilinsäure krystallisirt ausser in den beiden bekannten rhombischen Modificationen mit einem Molekül Krystallwasser, welche sich nur durch die Festigkeit, mit der dieses gebunden ist, nicht aber wesentlich krystallographisch unterscheiden, auch in monosymmetrischen Platten mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Von ihren Salzen ist die Anilinverbindung durch die anormale Zusammensetzung $2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}\cdot C_6H_7N$ bemerkenswerth.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entsteht

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **131,** 89; **154,** 208.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **11,** 762.
[3]) Daselbst **11,** 1046.

ein zersetzliches Chlorid $C_6H_4\begin{cases}NH.POCl_2\\SO_2.Cl\end{cases}$, welches durch Methyl- oder Aethylalkohol in Phosphanilidsulfonsäureäther

$$C_6H_4\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_nH_{2n+1}\\OC_nH_{2n+1}\end{cases}\\SO_2.OC_nH_{2n+1}\end{cases}$$

übergeführt wird. Von der Aethylverbindung wurde nachgewiesen, dass dieselbe durch siedendes Wasser in Sulfanilinsäure, Alkohol und Aetherphosphorsäure gespalten wird.

Durch successive Einwirkung von Phosphorchlorid und Alkohol auf Dibromsulfanilinsäure bildet sich in ähnlicher Weise wesentlich Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases},\\SO_2.Cl\end{cases}$$

während die Dimethylsulfanilinsäure bei gleicher Behandlung Dimethylsulfanilinsäureäther $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}$ giebt.

Der dimethylsulfanilinsaure Baryt krystallisirt entweder in luftbeständigen Blattnadeln mit drei, oder in Platten mit elf Molekülen Krystallwasser; letztere Form geht durch Verlust von acht Molekülen Wasser leicht in die erstere über.

Durch übermangansaures Kali wird die Sulfanilinsäure zu Azophenyldiparasulfonsäure oxydirt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömmlinge;

von

Dr. **Paul Fritzsche.**

Der erste Versuch, durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkoholate eine neue Reihe substituirter Essig-

säuren darzustellen, wurde von W. Heintz[1]) ausgeführt. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Natriummethylat, -Aethylat, -Amylat und -Phenylat mit Monochloressigsäure auf 150° Methoxacetsäure, Aethoxacetsäure, Amoxacetsäure und Phenoxacetsäure. Erlenmeyer und Lisenko[2]) dehnten diese Reaction auf Mercaptide aus und stellten Aethylsulfoxacetsäure und Phenylsulfoxacetsäure dar. Schreiber[3]) untersuchte das Verhalten der Dichloressigsäure gegen Natriumäthylat; er erhielt auf diese Weise Diäthylglyoxylsäure: $C\left\{\begin{matrix}H\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}\right\}COOH$.

Die von Heintz entdeckten Körper sind noch wenig untersucht. Wurtz[4]) und Butlerow[5]) fassen dieselben als Aethersäuren der Glycolsäure auf; ihrer Ansicht zufolge gehört das Aethyl nicht dem Säureradical an, sondern steht ausserhalb desselben. Gegen diese Ansicht macht Heintz[6]), gestützt auf neue Untersuchungen, die Beständigkeit der Säuren, namentlich ihre Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit Alkalien geltend. Geuther und Wackenroder[7]), und später Conrad[8]) liessen Natrium auf Aethoxacetsäure einwirken. Sie erhielten Natriumäthoxacetäthoxacetsäureäther, welcher beim Behandeln mit Säuren Aethoxacetäthoxacetsäureäther liefert. Siemens[9]) endlich studirte die Amoxacetsäure eingehender.

Da nun zwar eine grosse Anzahl phenylirter fetter Säuren gut gekannt, aber noch keine Fettsäure ausführlich untersucht ist, in welcher Oxyphenyl die Stelle eines Wasserstoffatoms im Radical einnimmt, so habe ich die Phenoxacetsäure oder, wie ich dieselbe im Folgenden nenne, die Oxy-

---

[1]) Pogg. Ann. **109**, 489.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1862, S. 134.
[3]) Jen. Zeitschr. **5**, 371.
[4]) Ann. chim. phys. [3] **59**, 161.
[5]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 204.
[6]) Pogg. Ann. **114**, 440.
[7]) Jen. Zeitschr. **3**, 121.
[8]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 58.
[9]) Inauguraldissertation. Göttingen 1861.

phenylessigsäure zum Gegenstand eines ausführlichen Studiums gemacht, zumal dieser Körper leicht in grösseren Quantitäten zu erhalten ist.

Oxyphenylessigsäure ist isomer mit den drei Kresotinsäuren, den beiden Oxytoluylsäuren, der Oxymethylphenylameisensäure und der Phenylglycolsäure (Mandelsäure).

Die von Heintz angegebene Darstellungsmethode, wonach man Natrium in Phenol löst, und Monochloressigsäure zu der Lösung bringt, eignet sich nicht wohl zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers; einmal weil das Lösen von Natrium in Phenol zeitraubend ist, sodann und hauptsächlich deshalb, weil die Säure auf diese Weise sehr stark mit Phenol verunreinigt erhalten wird, wie die von Heintz[1]) angeführten Analysen ausweisen.

Die zu den später zu beschreibenden Versuchen angewendete Oxyphenylessigsäure wurde auf folgende Weise dargestellt.

In eine heisse, concentrirte Lösung von 12 Theilen monochloressigsaurem Natron, welche sich in einer flachen, eisernen Pfanne befand, wurden 10 Theile reines, ziemlich trocknes, möglichst farbloses Phenolnatron eingetragen, und die Mischung tüchtig umgerührt. Nach kurzer Zeit machte sich eine lebhafte Einwirkung durch starkes Aufschäumen und beträchtliche Temperaturerhöhung bemerkbar. Nach Beendigung derselben wurde der entstandene Brei in der Pfanne unter fortwährendem Umrühren mit einem Pistill so lange schwach erhitzt, bis er ganz dickflüssig geworden war, welche Operation gewöhnlich eine bis ein und eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Noch vor dem Erkalten wurde er in heissem Wasser gelöst. Die Lösung besass stets eine rothe Färbung; am unbedeutendsten war dieselbe, wenn die Concentration des Breies bei nicht sehr hoher Temperatur geschehen war. Die nachträgliche Erhitzung hat den Zweck, die noch nicht zersetzte Monochloressigsäure vollends in Oxyphenylessigsäure überzuführen, weshalb beständiges Umrühren der Masse unerlässlich ist. Die erkaltete Lösung

---

[1]) Pogg. Ann. **109**, 492.

wurde allmählich mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Meist schied sich hierbei die Oxyphenylessigsäure als braunes, schweres, bald erstarrendes Oel aus; zuweilen jedoch, wenn die Operation sehr günstig verlaufen war, wurde sie sogleich in Gestalt röthlich gefärbter Blättchen und Nädelchen erhalten. Die erstarrte Masse wurde mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Um zu vermeiden, dass sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösungen ein Theil als Oel abscheidet, löst man nicht mehr als 40 Grm. der Säure in 1 Liter Wasser.

Die durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigte Säure krystallisirt in schönen, zuweilen zolllangen weissen Nadeln. Mitunter tritt die Erscheinung übersättigter Lösungen ein. Wird eine solche völlig kalte Lösung mit einem Glasstabe umgerührt, so scheidet sich die Säure allmählich in Gestalt feiner weisser Blättchen aus. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,2275 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5245 Grm. CO_2 und 0,1205 Grm. H_2O.

II. 0,1180 Grm. gaben 0,2735 Grm. CO_2 und 0,0555 Grm. H_2O.

Der Körper $C_8H_8O_3$ enthält:				Gefunden. I.	II.
C_8	= 96	=	63,16 %	62,88	63,21
H_8	= 8	=	5,26 „	5,88	5,23
O_3	= 48	=	31,58 „	—	—
	152		100,00		

Eine andere gute Methode zur Darstellung der Oxyphenylessigsäure wurde von Giacosa[1]) veröffentlicht zu einer Zeit, als diese Arbeit fast beendet war. Danach schmilzt man äquivalente Mengen Phenol und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade zusammen und fügt allmählich 4 Theile Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,3 hinzu. Die Mischung geräth von selbst in's Sieden, nach und nach erstarrt sie zu einem aus

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 396.

weissen, glänzenden Schuppen bestehenden Brei, aus welchem man die entstandene Säure auf die früher angegebene Weise abscheidet. Ein Vortheil dieses Verfahrens ist, dass man sofort ein rein weisses, allerdings noch durch Phenol verunreinigtes Product erhält; die Ausbeute aber steht hinter derjenigen, welche mit der zuvor beschriebenen Methode erzielt wird, zurück; sie betrug nach einem Versuche etwa 50 Proc., während man beim Erhitzen in der Pfanne auf freiem Feuer über 90 Proc. erhalten kann.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Product kann man zur Reinigung auch mit kohlensaurem Natron in der Kälte behandeln; Phenol bleibt ungelöst, während die Oxyphenylessigsäure das kohlensaure Natron zersetzt und damit in Lösung geht. Durch Zerlegung des so erhaltenen Natronsalzes mit concentrirter Salzsäure erhält man sogleich rein weisse Blättchen der Säure.

Oxyphenylessigsäure besitzt bitteren und zugleich sauren Geschmack, und einen eigenthümlichen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen reichliche Mengen davon auf; Alkohol als Lösungsmittel anzuwenden, empfiehlt sich indessen nicht, da schon bei mehrtägigem Stehen der alkoholischen Lösungen in Zimmertemperatur sich viel Oxyphenylessigäther bildet. Aus Aether und Benzol erhält man meist kleine Schuppen, während aus Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten sehr schöne, weisse, atlasglänzende Nadeln auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt der ganz reinen, trocknen Säure liegt bei 96°; geringe Mengen Feuchtigkeit drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass wohl das anhaftende Wasser (und Phenol) die Ursache der auffälligen Beobachtung gewesen sein mag, dass die von Heintz[1]) dargestellte Säure zuweilen schon in der Sonne geschmolzen ist. Sie destillirt unter geringer Zersetzung bei 285°; eine Analyse des Destillates deutete auf eine Verunreinigung durch einen kohlenstoffreicheren Körper; nach dem Umkrystallisiren aus Aether aber besass dasselbe genau den Schmelz-

[1]) A. a. O. S. 491.

punkt der Oxyphenylessigsäure. Am meisten empfiehlt es sich, aus dem Metallbade zu destilliren. Das klare, gelblich gefärbte Destillat bleibt längere Zeit flüssig und erstarrt dann plötzlich zu einer strahlig krystallinischen Masse, welcher ein schwer zu entfernender brenzlicher Geruch anhaftet. Auch beim Kochen mit Alkalien erweist sich die Säure als ein ziemlich beständiger Körper; selbst concentrirte Kalilauge vermag sie in der Kochhitze nicht zu verändern.

Oxyphenylessigsäure röthet Lakmus stark. In nicht zu verdünnten Lösungen der freien Säure oder ihrer Salze bringt Eisenchlorid eine gelbe Fällung hervor, welche beim Trocknen ziegelroth wird.

Die Säure ist nicht giftig; sie besitzt starke antiseptische Wirkungen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

In drei Gläser *a*, *b* und *c* wurden je 250 Grm. einer 10procentigen Traubenzuckerlösung gegeben, und 5 Grm. Presshefe zugefügt. Ausserdem wurden in Glas *b* 0,25 Grm. (entsprechend 1:1000) und in Glas *c* 0,025 Grm. (entsprechend 1:10000) Oxyphenylessigsäure gelöst. Alle drei Gläser wurden im Luftbade einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt. Während in Glas *a* die Kohlensäureentwicklung und Hefebildung nach Verlauf eines halben Tages begann, war in Glas *b* durchaus nichts, in *c* nur wenig zu bemerken. Am zweiten Tage gährten *a* und *c* fast gleich stark, während *b* noch immer keine Gasentwicklung zeigte. Am dritten Tage war die Gährung in *a* und *c* beendigt, in *b* fand noch immer keine Veränderung statt. Es geht daraus hervor, dass ein Promille Oxyphenylessigsäure selbst bei reichlicher Aussaat von Hefe die Gährung vollständig verhindert.

Obergähriges Bier, in zwei enghalsige Flaschen *a* und *b* vertheilt, befand sich in lebhafter Gährung. Das in der Flasche *a* befindliche Bier wurde mit 1:15000 Theilen Oxyphenylessigsäure versetzt, sonst aber beide denselben Bedingungen ausgesetzt. Während die Gährung in *b* ununterbrochen fortschritt, wurde dieselbe in *a* gänzlich aufgehoben.

Oxyphenylessigsaure Salze.

Dieselben können durch Zufügen der freien Säure zu den in Wasser gelösten oder suspendirten Carbonaten erhalten werden. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich, die der Alkalien leicht, die der alkalischen Erden und der Metalle schwer. Einige schmelzen schon in heissem Wasser, andere über 100° oder gar nicht. Mit Ausnahme des Ammonsalzes sind sie beständig.

Das Natronsalz $2\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COONa\right)+H_2O$ wurde von Heintz[1]) dargestellt, und aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt erhalten. Auch aus Wasser krystallisirt es meist in Nadeln; zuweilen auch in feinen, dem Kalisalze ähnlichen Schüppchen.

Das Kalisalz $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COOK$, von Giacosa[2]) kürzlich beschrieben, gewann ich immer in glänzenden Krystallschüppchen, während Giacosa feine Nadeln erhielt. Es verträgt Erhitzung bis gegen 300°, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen. Der Versuch, durch Erhitzen des trocknen Salzes im Kohlensäurestrom eine Paraoxybenzoëessigsäure: $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}COOH$ darzustellen, gelang nicht. Es destillirte, obgleich unter raschem Einleiten von Kohlensäure erhitzt wurde, nur eine geringe Menge eines übel riechenden Zersetzungsproductes in die Vorlage über.

Das Ammonsalz $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COONH_4$, wird durch Eintragen von Oxyphenylessigsäure in wässrige Ammoniakflüssigkeit bis zur Neutralisation dargestellt. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade krystallisirt es beim Erkalten in grossen, aber äusserst zarten Krystallschuppen, welche

---

[1]) A. a. O. S. 493.

[2]) Dies. Journ. [2] **19**, 396.

abgesaugt, abgepresst und mehrmals umkrystallisirt wurden. Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2768 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer 20,25 Ccm. N bei 756 Mm. Bar. und 13°, entsprechend 8,54 % N.

Der Körper $C_8H_{11}NO_3$ enthält 8,28 % N.

Wird das Salz längere Zeit auf 100° erhitzt, so tritt schon theilweise Zersetzung ein. Bei hoher Temperatur schmilzt es. Wird es der trocknen Destillation unterworfen, so geht zuerst Wasser, dann das später zu beschreibende Amid über. Dabei findet, wenn die Destillation rasch beendet wird, nur eine geringe Zersetzung unter Ammoniakentwicklung statt.

Kalksalz, $2\left(\left\{\begin{matrix} C\{^{H_2}_{OC_6H_5}\}COO \\ C\{^{H_2}_{OC_6H_5}\}COO \end{matrix}\right\}Ca\right) + 7H_2O$. Durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk, Filtriren und Eindampfen des Filtrates erhält man das Salz leicht rein in zolllangen Nadeln. In Wasser ist es schwerer löslich, als die Alkalisalze, aber leichter, als das Barytsalz. Seine Zusammensetzung entspricht der oben angegebenen Formel, wie sich aus folgender Analyse ergiebt:

0,491 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100° 0,076 Grm. H_2O und gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1608 Grm. $CaSO_4$. Das wasserhaltige Salz müsste enthalten: 15,55 % H_2O und 9,88 % Ca; gefunden 15,48 % H_2O und 9,63 % Ca; das wasserfreie Salz 11,69 % Ca, gefunden 11,39 %.

Beim Erhitzen auf etwa 120° schmilzt das Salz zu einem amorphen harten Glase, ohne weitere Veränderung zu erleiden. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich in kohlensaures Salz, Phenol und ein brenzlich riechendes Oel. Dioxyphenylaceton darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Das Barytsalz, $\left(C\{^{H_2}_{OC_6H_5}\}COO\right)_2Ba + 3H_2O$, von Heintz[1]) beschrieben, fand ich ebenfalls der obigen Formel

[1]) Pogg. Ann. **109**, 501.

entsprechend zusammengesetzt. Es ist in Wasser beträchtlich schwerer löslich als das Kalksalz. Die Krystallblättchen wachsen zuweilen zu beträchtlicher Grösse heran, besitzen schönen Fettglanz und sind ziemlich zerbrechlich.

Die Salze der schweren Metalle schmelzen meist schon in heissem Wasser, es ist daher ihre Reindarstellung mit Schwierigkeiten verknüpft. Die durch Versetzen von Oxyphenylessigsäurelösung mit Eisenchlorid entstehende Fällung schmilzt beim Erhitzen in Wasser zur rothen, harzartigen Masse und ist in Wasser kaum löslich. Beim Erkalten bildet sie ein rothes Glas. Wird die Fällung abfiltrirt und getrocknet, so stellt sie eine ziegelrothe Masse dar, welche in ihren Poren Wasser hartnäckig fest zu enthalten scheint. Die Zusammensetzung konnte deshalb durch mehrere, verschiedene Resultate gebende Analysen nicht ermittelt werden. Das Bleisalz schmilzt ebenfalls schon in heissem Wasser. Auch das Kupfersalz verträgt starkes Erhitzen nicht; es kann aber als himmelblaue Krystallmasse erhalten werden, wenn man eine kalte, nicht zu concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt. Am beständigsten ist das Silbersalz, welches, wie auch das Kupfersalz, von Heintz beschrieben wurde.

Oxyphenylessigsaures Methyl, $C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{Bmatrix}COOCH_3$.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Oxyphenylessigsäure beim Erhitzen mit Methyl- oder Aethylalkohol leicht in den entsprechenden Aether verwandeln. Die Aetherbildung geht vollständig und in kurzer Zeit vor sich, wenn man die methylalkoholische Lösung am Rückflusskühler im Salzsäurestrome erhitzt. Ist die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so wird noch kurze Zeit erhitzt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich der Methyläther als schweres, dickes Liquidum am Boden des Gefässes aus. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging nur wenig bei niederer Temperatur als 245° über. Die nochmalige Destillation gab dasselbe Resultat: 245° (uncorrigirt).

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2545 Grm. lieferten 0,6105 Grm. CO_2 und 0,1455 Grm. H_2O, entsprechend 65,42 % C und 6,35 % H. Der Körper $C_9H_{10}O_3$ enthält 65,06 % C und 6,03 % H.

Der Oxyphenylessigsäuremethyläther ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, aber haftendem Geruch. Er besitzt bei 17,5° das specifische Gewicht 1,150. In Wasser ist er unlöslich, wird auch durch längeres Kochen damit nicht zersetzt. Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff mischt er sich in jedem Verhältnisse. Natrium löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur darin auf, wenn auch in geringer Menge, beim Erwärmen reichlich, unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, welcher jedoch nicht näher untersucht wurde. Wird der Aether in einem Cylinder vorsichtig mit concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit überschichtet, so beginnt nach mehreren Stunden die Ausscheidung langer Nadeln, welche die Zusammensetzung des sogleich zu beschreibenden Oxyphenylacetamids zeigen.

Brom wirkt sehr heftig auf den Methyläther ein, unter Bildung von Bromoxyphenylessigsäuremethyläther.

Oxyphenylessigsaures Aethyl, $C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{Bmatrix}COOC_2H_5$ wird durch Erhitzen einer Lösung der Säure in Aethylalkohol im Salzsäurestrome dargestellt. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung für sich ist die Umwandlung nicht so vollständig, ein geringer Theil der Säure bleibt dem Aether auch nach eintägigem Erhitzen beigemengt. Er unterscheidet sich nur wenig von dem Methyläther. Sein specifisches Gewicht ist 1,104 bei 17,5°, sein Siedepunkt 251° (uncorrigirt). Gegen Natrium, Ammoniak und Brom verhält er sich dem Methyläther entsprechend. Die Analyse der zwei Mal destillirten Flüssigkeit ergab:

0,2000 Grm. lieferten 0,4875 Grm. CO_2 und 0,1230 Grm. H_2O, entsprechend 66,47 % C und 6,83 % H. Der Körper $C_{10}H_{12}O_3$ enthält 66,66 % C und 6,67 % H.

Oxyphenylacetamid, $C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{Bmatrix} CONH_2$. Die Darstellung dieses Körpers kann auf verschiedene Weise erfolgen. Am vortheilhaftesten ist es, 'oxyphenylessigsaures Aethyl mit dem doppelten Volum concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit zu überschichten und die Mischung sich selbst zu überlassen. Die Umbildung beginnt an der Oberfläche des Aethers und schreitet allmählich nach dem Boden des Gefässes zu vorwärts. Je nach der Höhe der Aetherschicht ist die Umwandlung in 3 bis 5 Tagen beendet. Nach dieser Zeit ist an Stelle der öligen Flüssigkeit eine sehr feste, strahlig krystallinische weisse Masse getreten, welche abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde der Körper analysirt. Es gaben:

I. 0,3980 Grm. 0,9250 Grm. CO_2 und 0,2050 Grm. H_2O;
II. 0,1930 Grm. 15,25 Ccm. N bei 742 Mm. Bar. und 7°.

Der Körper $C_8H_9NO_2$ enthält:				Gefunden. I.	II.
C_8	= 96	=	63,58 %	63,44	—
H_9	= 9	=	5,96 „	5,72	—
N	= 14	=	9,27 „	—	9,35
O_2	= 32	=	21,19 „	—	—
	151		100,00		

Die Umwandlung des Aethers in das Amid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{Bmatrix} COOC_2H_5 + NH_3 = C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{Bmatrix} CONH_2 + C_2H_5OH.$$

Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Das Amid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur schwer löslich. Beim Erkalten seiner wässrigen Lösung tritt zuerst milchige Trübung, dann aber die Ausscheidung langer weisser Nadeln ein. Bei einem Versuche zur Darstellung des Amids wurden aus der ammoniakalischen Flüssigkeit nicht Nadeln, sondern grosse rhombische Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 101,5°. In heissem Alkohol ist er leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet er sich fast vollkommen wieder aus. Beim

Kochen mit Alkalien tritt unter Ammoniakentwicklung die Bildung von oxyphenylessigsaurem Salze ein. In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen leicht, beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein schön krystallisirendes salzsaures Salz aus.

Wird das Amid mit Phosphorsäureanhydrid zusammen der Destillation unterworfen, so erhält man neben etwas Phenol:

Oxyphenylacetonitril, $C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ O\,C_6H_5 \end{matrix}\right\}CN$. Zur Darstellung desselben wurden 50 Grm. reines, trocknes Amid, mit 20 Grm. Phosphorsäureanhydrid innig gemischt, in eine aufrecht stehende Retorte gebracht und kurze Zeit erhitzt, alsdann über freiem Feuer destillirt. Das gesammte Destillat wurde fractionirt, und alle bis 240° übergehende Flüssigkeit zusammen aufgefangen. Der im Fractionirkölbchen bleibende Rückstand, welcher hauptsächlich unverändert gebliebenes Amid ist, wurde nochmals mit einer geringen Menge Phosphorsäureanhydrid erhitzt und zu der ersteren Fraction hinzudestillirt. Beim nochmaligen Fractioniren der ganzen Menge wurde zwischen 180°—190° Phenol abgeschieden, bei 190°—220° ging beträchtlich viel Phenol mit dem Nitril über und wurde für sich aufgefangen. Von 220°—250° endlich destillirte das Nitril. Durch mehrfach wiederholte Destillation dieses Antheils wurde eine zwischen 235° und 238° siedende Flüssigkeit erhalten, und diese analysirt. Es entstanden aus:

I. 0,1932 Grm. 0,5095 Grm. CO_2 und 0,1020 Grm. H_2O;
II. 0,1295 Grm. 0,341 Grm. CO_2 und 0,0650 Grm. H_2O;
III. 0,1480 Grm. 13 Ccm. N bei 738 Mm. Bar. und 7°.

Der Körper C_8H_7NO enthält:				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_8	= 96	=	72,18 %	71,92	71,83	—
H_7	= 7	=	5,26 „	5,86	5,61	—
N	= 14	=	10,53 „	—	—	10,34
O	= 16	=	12,03 „	—	—	—
	133		100,00			

Das Oxyphenylacetonitril ist in frischem Zustande eine wasserklare, ölige, auf Papier Fettflecken erzeugende Flüssigkeit von anhaftendem, süsslich zimmtartigem Geruch. Es besitzt bei 17,5° das specifische Gewicht 1,09. Bei längerem Stehen an der Luft nimmt es eine schwach gelbe Färbung an. Erhitzt man einige Tropfen davon mit etwas alkoholischem Kali, so kann man alsbald die Ausscheidung glänzender Schuppen von oxyphenylessigsaurem Kali und Ammoniakentwicklung bemerken. Mit wässrigem Kali geht die Zersetzung nur langsam von statten. Schwefelwasserstoff vermag sich direct unter Bildung eines Thioamids damit zu vereinigen.

Oxyphenylacetthioamid, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}CSNH_2$. Zur Darstellung dieses Körpers wurden sämmtliche bei der Fractionirung des Nitrils zwischen 190° bis 235° übergehenden Antheile vereinigt, mit wenig alkoholischem Ammoniak vermischt und in einem Kölbchen im Schwefelwasserstoffstrome erwärmt. Bei Anwendung von etwa 10 Grm. Nitrilrückständen ist die Thioamidbildung in Zeit von einer Stunde beendet. Die alkoholische Lösung wird noch heiss filtrirt. Beim Erkalten derselben setzen sich gut ausgebildete, rhombische Prismen ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren sind dieselben völlig weiss und rein. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1305 Grm. lieferten 0,2741 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

II. 0,1585 Grm. gaben 11 Ccm. N bei 756 Mm. Bar. und 8°.

III. 0,2533 Grm. gaben nach dem Oxydiren mit rauchender Salpetersäure 0,3582 Grm. $BaSO_4$.

Der Körper C_8H_9NSO enthält:				Gefunden.		
				I.[1])	II.	III.
C_8	= 96	=	57,48 %	57,36	—	—
H_9	= 9	=	5,39 „	6,43	—	—
N	= 14	=	8,38 „	—	8,34	—
S	= 32	=	19,16 „	—	—	19,42
O	= 16	=	9,58 „	—	—	—
	167		99,99			

[1]) Diese Analyse, welche eine sehr schlecht stimmende Zahl für den Wasserstoff giebt, führe ich nur mit an, weil durch Kohlenstoff-,

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und metallischem Kupfer ausgeführt.

Die Mutterlaugen von der Thioamidbereitung enthalten immer Phenol. Das Thioamid krystallisirt aus Alkohol in sehr flachen rhombischen Prismen, ist in Wasser sehr schwer, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem löslich. Aether löst reichliche Mengen, jedoch erhält man keine guten Krystalle aus diesem Lösungsmittel. Im Röhrchen schmilzt es bei 111° zur klaren Flüssigkeit. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt es sich in Ammoniak, Schwefelalkali und oxyphenylessigsaures Salz.

Oxyphenylacetanilid, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\O\,C_6H_5\end{matrix}\right\}CON\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$.

Bringt man äquivalente Mengen Oxyphenylessigsäure und Anilin zusammen, so erfolgt die Vereinigung beider unter Wärmeentwicklung. Beim Erwärmen schmilzt der Körper zur klaren Flüssigkeit; wird er auf dem Sandbade erhitzt, so tritt Wasser aus, und es bildet sich das Anilid. Es genügt, das oxyphenylessigsaure Anilin eine halbe Stunde lang auf 150° zu erhitzen, um die Anilidbildung zu beendigen. Beim Erkalten der Masse erstarrt dieselbe in concentrisch gruppirten Krystallnadeln. Dieselben werden in heissem Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht, und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat setzen sich beim langsamen Abkühlen Nadeln von ein bis zwei Centimeter Länge ab, welche durch Abpressen und nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Eine Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,1943 Grm. lieferten 9,5 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und 9°, entsprechend 5,93 % N. Der Körper $C_{14}H_{13}NO_2$ enthält 6,17 % N.

Das Anilid schmilzt bei 99° zur schwach gelben Flüssigkeit. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung

---

Stickstoff- und Schwefelbestimmung die Reinheit des Körpers erwiesen ist. Dass zu viel Wasserstoff gefunden wurde, erklärt sich daraus, dass, noch bevor die Verbrennung des Körpers selbst begonnen hatte, etwas Wasser, wohl von den Kupferspiralen herrührend, in das Chlorcalciumrohr destillirte.

tritt zuerst milchige Trübung ein, später krystallisiren lange, spitze Nadeln aus, und endlich wird die Lösung völlig klar. Rein weiss wurden die Krystalle nicht erhalten, sie behielten auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine schwach graue Färbung. Kalter Alkohol vermag ebenfalls nur wenig zu lösen, heisser dagegen löst grosse Mengen Anilid, welches sich beim Erkalten der Lösung fast vollkommen wieder ausscheidet.

Verhalten der Oxyphenylessigsäure gegen Salpetersäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt weder verdünnte, noch concentrirte Salpetersäure auf Oxyphenylessigsäure ein. Rauchende Salpetersäure dagegen reagirt sehr heftig. Selbst als das Gefäss, in welchem sich die Oxyphenylessigsäure befand, mit Eis gekühlt wurde, verursachte jeder Tropfen rauchender Salpetersäure beim Zusammentreffen mit dem Körper eine geringe Explosion und Schwarzfärbung. Als die Einwirkung vorbei war, wurde die schwarzbraune Masse mit viel Wasser übergossen und an einen kühlen Ort gebracht. Auch nach eintägigem Stehen war dieselbe nicht erstarrt, man konnte nur einzelne feste Körner in dem gelbbraunen Teige wahrnehmen. In heissem Wasser war nur wenig davon löslich. Eine Trennung des festen Körpers von dem halbflüssigen, durch Ueberführen in das Natronsalz, gelang ebenfalls nicht, da beim Eindampfen der Lösung kein krystallisirbarer Körper erhalten wurde.

Beim Erhitzen wirkt verdünnte und concentrirte gewöhnliche Salpetersäure auf die Säure ein, letztere sogar sehr heftig. In 50 Grm. Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,19, welche in einem Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt war, wurden 10 Grm. Oxyphenylessigsäure eingetragen. Die Säure löste sich anfangs unter schwacher Gelbfärbung klar auf, nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Einwirkung, welche durch Abkühlen gemässigt wurde. Sobald die Entwicklung von Stickoxyd beendet war, wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, das sich abscheidende gelbe Kry-

stallpulver abfiltrirt, gewaschen, mit wenig Aether ausgezogen, welcher die färbenden Verunreinigungen aufnimmt, und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Körper hinterliess beim Verdunsten wenig eines gelben, nicht krystallisirbaren Harzes. Die Analysen des gereinigten festen Körpers gaben folgende Zahlen:

I. 0,2745 Grm. gaben 0,3982 Grm. CO_2 und 0,062 Grm. H_2O, entsprechend 39,56 % C und 2,53 % H.

II. 0,4123 Grm. gaben 0,5941 Grm. CO_2 und 0,0907 Grm. H_2O, entsprechend 39,30 % C und 2,44 % H.

Da die Dinitrooxyphenylessigsäure,

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ O\,C_6\,H_3\,(NO_2)_2 \end{matrix}\right\} COOH,$$

39,66 % C und 2,48 % H enthält, so glaubte ich jenes Product als solche ansprechen zu dürfen, und habe es auch in einer vorläufigen Mittheilung[1]) als Dinitrooxyphenylessigsäure bezeichnet. Die spätere, eingehende Untersuchung des Körpers zeigte jedoch, dass er nichts anderes ist, als Dinitrophenol, welches 39,13 % C und 2,17 % H enthält. Dies beweisen namentlich die Stickstoffbestimmungen, der Schmelzpunkt, welcher bei 110°—111° gefunden wurde, und die Analyse des Natron- und des Barytsalzes, deren Eigenschaften mit denen der entsprechenden Dinitrophenolsalze übereinstimmen.

III. 0,4860 Grm. gaben 64 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und 12°, entsprechend 15,48 % N.

IV. 0,2715 Grm. gaben 34,5 Ccm. N bei 743 Mm. Bar. und 9°, entsprechend 14,93 % N.

Dinitrophenol enthält:			Gefunden wurde: I.	II.	III.	IV.	Dinitrooxyphenylessigsäure würde enthalten:		
C_6 =	72 =	39,13	39,56	39,30	—	—	39,67 =	96 =	C_8
H_4 =	4 =	2,17	2,53	2,44	—	—	2,48 =	6 =	H_6
N_2 =	28 =	15,22	—	—	15,48	14,93	11,57 =	28 =	N_2
O_5 =	80 =	43,48	—	—	—	—	46,28 =	112 =	O_2
	184	100,00					100,00	242	

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 34.

V. 0,3498 Grm. des Natronsalzes gaben beim Erhitzen auf 150° 0,0274 Grm. H_2O ab und hinterliessen beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0,1230 Grm. Na_2SO_4.

VI. 0,4543 Grm. gaben 0,0361 Grm. H_2O ab, und lieferten 0,1439 Grm. Na_2SO_4.

Das Natronsalz des bei 110° schmelzenden Dinitrophenols hat die Zusammensetzung $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$, entsprechend:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
Berechnet	8,04 % H_2O	10,26 % Na	11,16 % Na
Gefunden V.	7,83 „ „	10,40 „ „	11,28 „ „
„ VI.	7,93 „ „	10,26 „ „	11,15 „ „

Das Natronsalz einer Dinitrooxyphenylessigsäure könnte, selbst wenn es kein Krystallwasser besässe, doch nur 8,71 % Na enthalten.

Das in den charakteristischen rothen Prismen krystallisirende Barytsalz gab folgende Zahlen:

VII. 0,4014 Grm. verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0499 Grm. H_2O, und gaben 0,1586 Grm. $BaSO_4$.

Das Salz $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 4H_2O$ enthält:

	H_2O	Ba
	12,52 %	23,83 %
Gefunden VII.	12,43 „	23,23 „

Da somit durch die Einwirkung von Salpetersäure weder auf die eine, noch auf die andere Weise substituirte Oxyphenylessigsäuren erhalten werden konnten, so versuchte ich, dieselben direct aus Nitrophenol und Monochloressigsäure zu gewinnen.

I. Orthonitrooxyphenylessigsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde wesentlich dasselbe Verfahren angewendet, welches zur Bereitung der Oxyphenylessigsäure selbst diente.

Nitrophenolnatron, durch Sättigen von flüchtigem Nitrophenol (Schmelzpunkt 45°) mit Natronlauge dargestellt, wurde mit monochloressigsaurem Natron zusammen in einer eisernen Pfanne vorsichtig auf freiem Feuer eingedampft. Die Bil-

dung der Nitrooxyphenylessigsäure geht hierbei nach folgender Gleichung vor sich:

$$C\begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix} COONa + C_6\begin{Bmatrix} H_4 \\ NO_2 \end{Bmatrix} ONa = C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_4, NO_2 \end{Bmatrix} COONa + NaCl.$$

Da aber während des Eindampfens ein grosser Theil der Monochloressigsäure in Glycolsäure übergeht, so muss man sehr viel mehr von der Lösung des monochloressigsauren Natrons zufügen, als der obigen Gleichung entspricht. Am vortheilhaftesten ist es, anfangs ein Molekül Monochloressigsäure auf ein Molekül Nitrophenol zu nehmen; sobald die Masse etwas dicker geworden ist, fügt man von ersterem noch 1 bis $1^1/_2$ Moleküle unter häufigem Umrühren hinzu. Die zuerst schön purpurrothe Flüssigkeit nimmt allmählich eine braune Farbe an. Die Operation ist beendet, wenn diese rothe Farbe auf Zusatz von Natronlauge nicht wieder erscheint, denn alsdann ist kein unzersetztes Nitrophenol mehr vorhanden. Das Verschwinden der Färbung vor Beendigung der Operation und ihr Wiedererscheinen beim Zusatz freien Alkalis wird vielleicht durch eine unter Zersetzung des Nitrophenolnatrons stattfindende Bildung von neutralem glycolsaurem Natron erklärt.

Wäre trocknes Nitrophenolnatron leicht und gefahrlos darzustellen, so würde, bei Anwendung desselben zur Darstellung der Säure, wohl eben so wenig ein so grosser Ueberschuss von Monochloressigsäure nöthig sein, als bei der Bereitung der Oxyphenylessigsäure.

Der auf die beschriebene Art entstehende braune, dicke Brei wird in Wasser gelöst, und die Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die neue Säure fällt als gelbbraunes, schweres Krystallpulver aus. Zur Reinigung wird dasselbe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser und Thierkohle gekocht, wodurch die geringen Mengen des noch anhaftenden Nitrophenols und die färbenden Verunreinigungen entfernt werden. Zur vollständigen Reinigung wird der Körper in viel heissem Wasser gelöst, woraus er beim Erkalten in eigenthümlichen spiessigen Aggregaten krystallisirt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0,3941 Grm. gaben 0,7025 Grm. CO_2 und 0,1313 Grm. H_2O.
II. 0,2410 Grm. gaben bei 6° und 736 Mm. Bar. 14,75 Ccm. N.
III. 0,4417 Grm. gaben bei 12° und 736 Mm. Bar. 27,12 Ccm. N.

Der Körper $C_8H_7NO_5$ enthält:				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_8	= 96	=	48,73 %	48,60	—	—
H_7	= 7	=	3,55 „	3,70	—	—
N	= 14	=	7,11 „	—	7,28	7,05
O_5	= 80	=	40,61 „	—	—	—
	197		100,00			

Orthonitrooxyphenylessigsäure ist eine wohl charakterisirte, ziemlich starke Säure; Kohlensäure wird von derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Salzen verdrängt; Lackmus wird intensiv geröthet. In Wasser ist die Säure schwer löslich, sie krystallisirt daraus in mikroskopisch kleinen, regulären Octaëdern, welche sich zu den erwähnten schuppigen und spiessigen Aggregaten vereinigen. In Alkohol ist sie leicht löslich, krystallisirt aber nicht gut aus diesem Mittel. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.[1]) Ihre Farbe ist blassgelb. Sie schmilzt unzersetzt bei 156,5° und erstarrt wieder bei 149°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt sie mit stark russender Flamme. Sie ist ziemlich beständig; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie nicht verändert. Die nur ganz schwach gelb gefärbte wässrige Lösung der Säure wird auf Zusatz einer geringen Menge von kohlensaurem oder kaustischem Alkali stark citronengelb gefärbt.

Salze der Orthonitrooxyphenylessigsäure.

Dieselben sind in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit denen der Oxyphenylessigsäure selbst ähnlich. Die Salze der alkalischen Erden sind in heissem Wasser etwas leichter löslich, als die entsprechenden Salze jener; die Salze der schweren Metalle sind schwerer löslich, aber sie schmelzen

[1]) Die entgegengesetzte Angabe in meiner vorläufigen Mittheilung (dies. Journ. [2] **19**, 34) hatte ihren Grund in der Verunreinigung des Körpers durch Nitrophenol.

nicht, wie die entsprechenden Salze der Oxyphenylessigsäure. Beim starken Erhitzen verpuffen sie.

Das Natronsalz, $C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ O C_6 H_4 NO_2 \end{matrix}\right\} COO Na + H_2O$, wird durch Eintragen der freien Säure in Sodalösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und der Kohlensäureentwicklung dargestellt. Man kocht die Lösung mit Thierkohle, wodurch sie ihre intensiv gelbe Farbe nicht einbüsst, filtrirt und concentrirt auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schiessen gelbe, glänzende Krystallschuppen an, welche abgesaugt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt wurden.

I. 0,3410 Grm. gaben 0,0260 Grm. H_2O ab, und lieferten 0,098 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 9,31 % Na.
II. 0,266 Grm. gaben 0,079 Grm. Na_2SO_4.

Das Salz $C_8H_7NO_5Na + H_2O$ enthält:

		H_2O	Na
		7,59 %	9,70 %
Gefunden	I.	7,62 „	9,31 „
„	II.	— „	9,62 „

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; es verliert sein Krystallwasser schon beim Erhitzen auf 100°. Durch Zufügen von Salzlösungen zu seiner Lösung entstehen die entsprechenden Salze der Nitrooxyphenylessigsäure als krypto-krystallinische Niederschläge. Chlorbarium bringt nur in concentrirten Lösungen eine gelblich weisse Fällung hervor.

Barytsalz, $\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ O C_6 H_4 NO_2 \end{matrix}\right\} COO\right)_2 Ba + H_2O$. Beim Eintragen von kohlensaurem Baryt in eine heisse, concentrirte wässrige Lösung der Säure findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Nachdem dieselbe beendet, wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Aus der erkalteten Lösung krystallisirten schwach gelbe, sehr feine, glänzende, zu centimetergrossen Gruppen vereinigte Nadeln aus. Sie wurden nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier der Analyse unterworfen.

I. 0,2737 Grm. gaben beim Erhitzen 0,0092 Grm. H_2O ab, und
II. 0,3505 Grm. gaben 0,1487 Grm. $BaSO_4$.

Das Salz $(C_8H_6NO_5)_2Ba + H_2O$ enthält:

	H_2O	Ba
	3,29 %	25,04 %
Gefunden I.	3,36 „	—
„ II.	—	24,94 „

Das Salz verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 150°. Es ist nicht schwer in Wasser löslich. Aus einer sehr verdünnten Lösung wurde es einmal in schön rothen, harten, quadratischen Prismen erhalten.

Das Kalksalz ist dem Barytsalze sehr ähnlich; es stellt mässig schwer in Wasser lösliche Krystallschuppen dar.

Kupfersalz, $2\left(\left\{C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}COO\right\}_2Cu\right) + 5H_2O$.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des Natronsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so erfolgt die Ausscheidung eines voluminösen, bläulich weissen Niederschlages. Derselbe wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und in viel heissem Wasser gelöst. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirten glänzende, breite, aber äusserst dünne Prismen von smaragdgrüner Farbe. Nachdem dieselben zwischen Fliesspapier hinlänglich getrocknet waren, wurden sie analysirt.

0,2325 Grm. verloren 0,021 Grm. H_2O und gaben 0,038 Grm. CuO.

Das Salz $(C_8H_6NO_5)_4Cu_2 + 5H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Cu	Cu
	8,98 %	12,77 %	14,03 %
Gefunden	9,01 „	12,92 „	14,35 „

Der Körper ist in Wasser schwer löslich; sein Krystallwasser verliert er erst bei 150° vollständig. Die grüne Farbe des getrockneten Salzes ist noch bedeutend dunkler, als die des wasserhaltigen. Es besitzt starken Fettglanz.

Das Silbersalz entsteht als weisser Niederschlag bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natronsalzes; es ist in Wasser schwer löslich und leicht zersetzlich.

Das Zinnoxydulsalz bildet glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche, rhombische Blättchen.

Das Eisenoxydsalz ist eine gelbe, in heissem Wasser schmelzende, wenig darin lösliche Fällung.

Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel.

Die neue Säure lässt sich leicht reduciren. Als Reductionsmittel wurde in verdünnter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür angewendet. Der Körper, in einem Kolben mit einer genügenden Quantität der Zinnchlorürlösung übergossen, wird auf dem Sandbade erhitzt; er löst sich allmählich unter lebhafter Reaction auf, und alsbald beginnt auch die Ausscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages, welcher aus mikroskopisch kleinen Krystallnadeln besteht. Nachdem man noch kurze Zeit erhitzt hat, lässt man erkalten. Hierbei wird die Ausscheidung des weissen Körpers bedeutend vermehrt, endlich bildet der Kolbeninhalt einen dicken Brei. Nach völligem Erkalten saugt man ab, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0,1285 Grm. gaben 0,2740 Grm. CO_2 und 0,0660 Grm. H_2O, entsprechend 63,97 % C und 5,70 % H.

II. 0,1510 Grm. gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,0670 Grm. H_2O.

III. 0,1200 Grm. gaben 0,2860 Grm. CO_2 und 0,0540 Grm. H_2O.

IV. 0,1974 Grm. gaben 15,5 Ccm. N bei 746 Mm. Bar. und 13°, entsprechend 9,15 % N.

Die procentische Zusammensetzung zeigt, dass dem Körper die Formel $C_8H_7NO_2$ zukommt.

				Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
C_8	= 96	=	64,43 %	63,97	64,14	64,24	—
H_7	= 7	=	4,69 „	5,70	4,93	5,00	—
N	= 14	=	9,39 „	—	—	—	9,15
O_2	= 32	=	21,49 „	—	—	—	—
	149		100,00				

Die Verbrennungen der Substanz sind nicht leicht auszuführen, da sie schon etwas über 100° zu sublimiren beginnt.

Wie die Analysen beweisen, entsteht durch die Einwirkung des Reductionsmittels nicht Amidooxyphenylessigsäure, sondern ein Anhydrid derselben. Die Wasserabspaltung wird man sich in der Weise zu denken haben, dass ein Amidwasserstoffatom der wahrscheinlich nicht beständigen Amidosäure, mit dem Hydroxyl der Säure vereinigt, austritt. Ein ganz entsprechendes Verhalten finden wir bei der Phenylessigsäure, deren Orthonitroderivat ebenfalls bei der Reduction ein sog. Anhydrid liefert, das Oxindol. Hoffentlich lässt sich vom Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid aus eine Reihe von Körpern darstellen, welche den sehr interessanten Orthoamidophenylessigsäurederivaten entsprechen. Der genaueren Untersuchung dieses Körpers sind um so weniger Schwierigkeiten im Wege, als bei der Reduction keinerlei Nebenproducte entstehen, das Nitrosubstitutionsderivat selbst aber leicht in grösseren Mengen zu erhalten ist.

Das Anhydrid lässt sich schwer in grossen Krystallen darstellen. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, sehr schwer löslich in heissem; beim Erkalten der wässrigen Lösungen scheidet es sich in Gestalt mikroskopisch kleiner, voluminöse Massen bildender, rein weisser Nadeln aus. Kalter 90procentiger Alkohol löst nur wenig davon auf; in heissem st es leicht löslich; man erhält daraus eigenthümliche Krystallkrusten, welche das Aussehen von Fischrogen haben. Die kleinen zarten Nädelchen finden sich nämlich meist zu concentrischen Gruppen zusammen, welche im Durchschnitt die Grösse eines Stecknadelkopfes besitzen; dieselben lagern sich am Boden der Krystallisirschale dicht über und neben einander, während die überstehende Flüssigkeit ganz klar ist. Am leichtesten ist es in heissem, absolutem Alkohol löslich, und kann aus dieser Lösung beim allmähligen Abkühlen in Nadeln erhalten werden, welche bis $^1/_2$ Cm. Länge besitzen. Beim Verdunsten ätherischer Lösungen erhält man keine gut ausgebildeten Krystalle. Will man den Körper zur Analyse rein haben, so ist es am vortheilhaftesten, ihn aus etwa 30procentigem Alkohol umzukrystallisiren, er wird auf diese Weise stets ganz weiss, während stärkere alkoholische Lösungen meist etwas gebräunte Krystallkrusten

absetzen. Um ihn vollständig trocken zu erhalten, muss man ihn lange Zeit auf 90°—100° erhitzen, da die porösen Massen, welche man beim Abpressen erhält, Spuren von Wasser sehr fest zurückhalten. Das Anhydrid schmilzt bei 143° bis 144°; noch bevor es geschmolzen ist, sublimirt es theilweise in schönen seideglänzenden, weichen Blättchen. Es empfiehlt sich, nicht grössere Mengen zur Reinigung zu sublimiren, da hierbei stets geringe Zersetzung eintritt. Der Körper zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften; in Kali- und Natronlauge ist er löslich, ohne jedoch wirkliche Salze damit zu bilden. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird er aus diesen Lösungen abgeschieden. Selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht er nicht in die entsprechende Amidosäure über. Ammoniak vermag ihn nicht in Lösung zu erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Anhydrid, nach Zusatz von Wasser aber fällt es unverändert wieder aus; in concentrirter Salzsäure ist es wenig mehr als in reinem Wasser löslich. Salpetersäure löst dasselbe beim Erwärmen unter lebhafter Einwirkung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es mit russender Flamme.

II. Paranitrooxyphenylessigsäure.

Zur Darstellung dieser, der obigen Säure isomeren Mononitrooxyphenylessigsäure wurde das Natronsalz des Paranitrophenols auf die bei Bereitung der Orthonitrosäure ausführlich beschriebene Art mit monochloressigsaurem Natron behandelt.

Der erhaltene dicke Brei wird ebenfalls in Wasser gelöst, und die neue Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Da dieselbe von dem etwa noch anhaftenden Nitrophenol durch Kochen mit Wasser nicht befreit werden kann, so ist es nöthig, den Körper zuvörderst mehrere Male aus Alkohol umzukrystallisiren, dann erst mit Thierkohle zu kochen und in heissem Wasser zu lösen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel ist er zur Analyse rein. Er wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,5602 Grm. gaben 1,0090 Grm. CO_2 und 0,1938 Grm. H_2O.
II. 0,5160 Grm. gaben 0,926 Grm. CO_2 und 0,1819 Grm. H_2O.
III. 0,2765 Grm. gaben bei 749 Mm. Bar. und 7° 16,5 Ccm. N.

Der Körper $C_8H_7NO_5$ enthält:				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_8	= 96	=	48,73 %	49,12	48,94	—
H_7	= 7	=	3,55 „	3,84	3,91	—
N	= 14	=	7,11 „	—	—	7,12
O_5	= 80	=	40,61 „	—	—	—
	197		100,00			

Die Paranitrooxyphenylessigsäure unterscheidet sich äusserlich nur wenig von ihrer Isomeren; ganz reine Producte beider sind an der verschiedenen Form ihrer Krystallaggregate erkenntlich. Unter dem Mikroskop erweisen sich die aus heissem Wasser auskrystallisirenden Blättchen als dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehörig. Sie ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter löslich, aber noch immer viel schwerer, als Paranitrophenol; gut ausgebildete Krystalle erhält man aus Alkohol nicht. In Aether ist sie schwer löslich. Sie schmilzt bei 183°, hat schwach gelbe Farbe und einen zusammenziehenden bitteren Geschmack. Ihre wässrigen Lösungen färben sich auf Zusatz von Alkalien ebenfalls intensiv gelb. Auch ihre Salze gleichen in Bezug auf Löslichkeit den entsprechenden Salzen der Isomeren, unterscheiden sich jedoch in Farbe und Krystallwassergehalt.

Natronsalz, $C\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}COONa + 3H_2O$. Die reine Säure wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction in reine Sodalösung eingetragen, und die Lösung stark eingedampft. Es stellt nach zweimaligem Umkrystallisiren schwach gelbe, äusserst zarte, in Wasser leicht lösliche Krystallnadeln dar.

0,5010 Grm. verloren 0,1000 Grm. H_2O und gaben 0,1280 Grm. Na_2SO_4.

Der Körper $C_8H_6NO_5Na + 3H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Na	Na
	19,77 %	8,42 %	10,50 %
Gefunden	19,96 „	8,28 „	10,34 „

Das Salz verliert sein Krystallwasser vollständig schon

bei 100°. Das trockne Salz ist etwas dunkler gelb gefärbt, als das wasserhaltige.

Barytsalz, $\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}COO\right)_2Ba+10H_2O$, wird dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Baryt in eine heisse wässrige Lösung der Säure, so lange noch Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen ist. Die mit etwas Thierkohle gekochte, durch Abdampfen concentrirte Lösung setzt beim Erkalten citronengelbe Krystallschuppen ab, welche nochmals umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt wurden.

0,579 Grm. verloren 0,1470 Grm. H_2O und gaben 0,1880 Grm. $BaSO_4$.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_{10}Ba + 10H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Ba	Ba
	25,39 %	19,32 %	25,89 %
Gefunden	25,38 „	19,09 „	25,59 „

Das Salz schmilzt schon bei 100° in seinem Krystallwasser, giebt jedoch dasselbe erst bei 150° vollständig ab. Es ist in Wasser etwas leichter löslich, als das Barytsalz der Isomeren.

Das Kalksalz, in Wasser ungefähr eben so löslich, stellt grosse, röthlichgelbe Krystallschuppen dar.

Kupfersalz, $\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4(NO_2)\end{matrix}\right\}COO\right)_2Cu+10H_2O$.

Wird eine Lösung des Natronsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und in viel heissem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren zarte, himmelblaue Nädelchen aus, welche lufttrocken analysirt wurden.

0,3785 Grm. verloren 0,1070 Grm. H_2O und gaben 0,0465 Grm. CuO.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_{10}Cu + 10H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Cu	Cu
	28,30 %	10,06 %	14,03 %
Gefunden	28,31 „	9,85 „	13,73 „

Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 150° vollständig; seine blaue Farbe geht beim Trocknen in hellgrün über. Beim schnellen Erhitzen verpufft es. Es ist nicht gut, die wässrige Lösung lange Zeit zu kochen, da hierbei Zersetzung eintritt.

Das Zinnoxydulsalz entsteht als weisse krystallinische Fällung beim Versetzen des Natronsalzes mit Zinnchlorürlösung; es ist in heissem Wasser leicht löslich.

Das Eisenoxydsalz ist eine gelbe, in heissem Wasser schmelzende, darin schwer lösliche Fällung.

Das Silbersalz entsteht als voluminöse Masse durch Zufügen von Silbernitrat zum Natronsalze. Es ist schwer löslich und krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche in feuchtem Zustande am Lichte sich bräunen.

Verhalten der Paranitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel.

Diese Säure löst sich ebenfalls leicht unter lebhafter Einwirkung in heisser Zinnchlorürlösung. Die Ausscheidung eines Körpers ist hierbei jedoch nicht zu bemerken. Fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, so wird zugleich die Amidosäure mit niedergeschlagen, wenigstens enthält das Filtrat keine Spur einer organischen Substanz. Es ist mir nicht gelungen, eine analysirbare Verbindung von dem Schwefelzinn zu trennen. Versucht man den Körper mit Ammoniak auszuziehen, so geht das Zinnsulfid ebenfalls in Lösung und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus. Als der ammoniakalischen Lösung viel Chlorbarium zugefügt wurde, entstand ein geringer Niederschlag, welcher zur Analyse nicht ausreichte. Beim Stehen an der Luft färbte er sich schmutzig grün. Ebenso erfolglos blieb der Versuch, durch Ausziehen mit Natriumcarbonat die Säure zu isoliren. Beim Eindampfen der alkalischen Lösung färbte sich dieselbe schmutzig braun, und auf Zusatz von Salzsäure wurde ein amorpher brauner Niederschlag ausgefällt, welcher nach dem Trocknen leicht in Alkohol löslich war, ohne jedoch zu krystallisiren.

Es wurde nun eine neue Menge Paranitrooxyphenyl-

essigsäure reducirt, und die Reductionsflüssigkeit nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine äusserst zerfliessliche, aus langen weissen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche auf dem Platinblech mit russender Flamme verbrannte, und eine zinnoxydhaltige Kohle zurückliess. Das Salz wurde mehrere Male umkrystallisirt, konnte jedoch seiner Zerfliesslichkeit wegen nicht in trocknem Zustande erhalten werden. Beim Stehen über Schwefelsäure trat Zersetzung unter Salzsäureentwicklung ein. Der Versuch, eine Zinnbestimmung des Doppelsalzes durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung, und Fällen mit salpetersaurem Ammon vorzunehmen, misslang; die organische Substanz hatte die Oxydirung des Zinns verhindert. Es scheint somit, als liefere die Paranitrooxyphenylessigsäure bei der Reduction eine wahre Amidosäure, welche jedoch sehr unbeständig und in Wasser unlöslich ist.

Verhalten der Oxyphenylessigsäure gegen Brom.

Durch Eintragen von Bromwasser in eine heisse wässrige Lösung der Oxyphenylessigsäure wurde von Giacosa[1]) Monobromoxyphenylessigsäure dargestellt. Ich erhielt auf diese Weise einen Körper, welcher sich in Wasser sehr schwer löste und daraus in haarfeinen, sehr biegsamen und äusserst leichten Nädelchen krystallisirte, von denen stets mehrere zu einer Gruppe vereinigt waren. Zwischen diesen Nädelchen aber konnte man feine weisse Knötchen bemerken, welche ungefähr gleich schwer löslich in Wasser waren. Unter dem Mikroskop zeigte sich, dass diese Knötchen ebenfalls aus Nädelchen, allerdings bedeutend kleineren, zusammengesetzt waren. Auch das Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen war hier augenscheinlich ein anderes. Da ausserdem, trotz sorgfältigen Umkrystallisirens, der Schmelzpunkt der Verbindung nicht constant erhalten wurde (ein Theil schmolz gegen 120°, während der Rest bei 149° flüssig wurde), so schloss ich daraus, dass ein Gemenge mehrerer

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 397.

isomerer Körper vorhanden sei. Diese Annahme wird nicht beeinflusst durch die von Giacosa angeführte, gut auf Monobromoxyphenylessigsäure stimmende Brombestimmung. Ich untersuchte daher die Einwirkung des Broms auf Oxyphenylessigsäure unter veränderten Bedingungen.

Brom, mit krystallisirter Säure zusammengebracht, wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verflüssigung der Masse ein. Die Einwirkung kann sehr gemässigt werden, wenn man die Säure in einer engen Glasröhre schmilzt, mit Eis kühlt und auf den erstarrten kalten Körper abgekühltes Brom giesst.

Die Darstellung der

Monobromoxyphenylessigsäure

wurde folgendermaassen vorgenommen.

70 Grm. Oxyphenylessigsäureäthyläther wurden in der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung in einem Kölbchen mit Eiswasser gekühlt. Darauf wurden vermittelst eines Tropftrichters allmählich 65 Grm. Brom zugefügt. Jeder einfallende Tropfen verursachte gelindes Zischen und Bromwasserstoffentwicklung. Als die ganze Menge Brom eingetropft war, wurde die Lösung, welche noch etwas nach Brom roch, bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und, da auch nach halbtägigem Stehen bei dieser Temperatur immer noch Bromwasserstoff entwich, im Wasserbade gelinde erhitzt, bis letzteres nicht mehr zu bemerken war. Im Kölbchen hatte sich eine geringe Menge eines festen Körpers ausgeschieden, von welchem die noch mit 70 Grm. Schwefelkohlenstoff verdünnte Lösung abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schöne, glänzende, rhombische Krystallblätter aus; dieselben wurden nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt. Die Analysen zeigten, dass der Körper Monobromoxyphenylessigsäureäther ist. Die grösste Menge desselben wurde mit starker Natronlauge gekocht, in welcher er sich allmählich auflöste, die Lösung filtrirt, und ein Theil derselben mit Salzsäure versetzt. Hierbei fiel ein weisser flockiger Körper nieder, welcher nach

dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser in viel heissem Wasser gelöst wurde. Aus der erkaltenden Lösung erhielt ich ihn in weissen Massen, welche den bei Einwirkung von Bromwasser auf die heisse wässrige Lösung der Säure entstehenden, zwischen den Nadeln sitzenden Knötchen sehr ähnlich sahen. Dieselben wurden nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

I. 0,3572 Grm. gaben 0,5432 Grm. CO_2 und 0,1021 Grm. H_2O.
II. 0,1990 Grm. gaben 0,1282 Grm. AgBr.

Der Körper $C_8H_7BrO_3$ enthält:				Gefunden. I.	II.
C_8	= 96	=	41,56 %	41,47	—
H_7	= 7	=	3,03 „	3,18	—
Br	= 80	=	34,63 „	—	34,30
O_3	= 48	=	20,78 „	—	—

Die Monobromoxyphenylessigsäure ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, schon in verdünntem, leicht löslich. Beim allmählichen Verdunsten alkoholischer Lösungen erhält man kleine, aber scharf ausgebildete, wie es scheint, quadratische Prismen. Sie schmilzt im Röhrchen bei 153° bis 154° und erstarrt wieder bei 146°—145°. Sie besitzt keine so grosse Neigung zur Aetherbildung, wie die Oxyphenylessigsäure selbst, oder wie die durch Einwirkung von Bromwasser auf Oxyphenylessigsäure erhaltene Monobromoxyphenylessigsäure. Wird letztere in Alkohol gelöst, so besteht der beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand stets aus einem aromatisch riechenden Oele, welches vermuthlich der Aether der Säure ist. In Aether ist sie leicht löslich, wird aber aus diesem Lösungsmittel nicht in guten Krystallen erhalten. Schwerer löst sie sich in Schwefelkohlenstoff.

Sie ist eine ziemlich starke Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen und röthet Lackmus. Dass die Substitution eines Wasserstoffatoms im Phenyl, und nicht im Essigsäureradical vor sich gegangen ist, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, zumal selbst beim anhaltenden Kochen mit Alkalien das Brom nicht durch Hydroxyl ersetzt wird.

Bromoxyphenylessigsaure Salze.

Die Alkalisalze sind in reinem Wasser leicht, aber schwerer als die oxyphenylessigsauren Salze löslich, in alkalihaltigem etwas schwerer.

Die Salze der alkalischen Erden sind schwer löslich, noch weniger die der schweren Metalle.

Natronsalz, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4Br\end{matrix}\right\}COONa + 2H_2O$. Ein Theil der durch Verseifen des Aethers erhaltenen Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich daraus millimeterdicke und mehrere centimeterlange farblose, biegsame Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden. Die Analyse ergab:

0,4488 Grm. verloren 0,0564 Grm. H_2O und lieferten 0,1047 Grm. Na_2SO_4.

Das Salz $C_9H_8BrO_3Na + 2H_2O$ enthält:

	H_2O	(Wasserhalt. Salz.) Na	(Wasserfreies Salz.) Na
	12,46 %	7,95 %	9,09 %
Gefunden:	12,57 „	7,56 „	8,63 „

Der Körper verliert sein Krystallwasser schon bei 100° vollständig; er wird öfter in kleinen Nadeln, als in den beschriebenen grossen Prismen erhalten.

Barytsalz, $2\left(\left[C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4Br\end{matrix}\right\}COO\right]_2Ba\right)+3H_2O$. Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Natronsalzes mit Chlorbariumlösung versetzt, so entsteht nach einiger Zeit ein atlasglänzender, aus grossen Schuppen bestehender Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystallform des Körpers war jetzt verändert. Er stellte nun lange, verfilzte Nadeln dar, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine weiche asbestartige Masse bilden.

0,1756 Grm. verloren 0,0080 Grm. H_2O und lieferten 0,0662 Grm. $BaSO_4$.

Das Salz $C_{32}H_{24}Br_4O_{12}Ba_2 + 3H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Ba	Ba
	4,32 %	21,92 %	22,95 %
Gefunden:	4,55 „	22,16 „	23,22 „

Das Krystallwasser wird erst bei 150° vollständig ausgetrieben.

Das Kupfersalz wird als hellblauer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen des Natronsalzes mit Kupfervitriol erhalten. Es krystallisirt in gut ausgebildeten, blauen Prismen und ist in Wasser schwer löslich.

Das Eisenoxydsalz (aus dem Natronsalze mit Eisenchlorid) ist ein in siedendem Wasser schmelzender, darin schwer löslicher, hellgelber amorpher Niederschlag.

Das Zinnoxydulsalz ist in viel heissem Wasser löslich; es krystallisirt daraus in kleinen rhombischen Täfelchen.

Bromoxyphenylessigsaures Aethyl,

$$C\begin{Bmatrix} H_2 \\ O C_6 H_4 Br \end{Bmatrix} COO C_2 H_5.$$

Die Darstellungsmethode dieser Verbindung ist schon bei Beschreibung des Verfahrens zur Darstellung der Säure angegeben worden. Die Analysen des durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben folgende Zahlen:

I. 0,6400 Grm. lieferten 1,0969 Grm. CO_2 und 0,2800 Grm. H_2O.
II. 0,2396 Grm. lieferten 0,4051 Grm. CO_2 und 0,1003 Grm. H_2O.
III. 0,1716 Grm. gaben 0,1240 Grm. AgBr.

Der Körper $C_{10}H_{11}BrO_3$ enthält:

				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_{10}	= 120	=	46,33 %	46,74	46,19	—
H_{11}	= 11	=	4,25 „	4,86	4,66	—
Br	= 80	=	30,89 „	—	—	30,75
O_3	= 48	=	18,53 „	—	—	—
	259		100,00			

Der Aether ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, aus welchem er in schönen, rhombischen

Tafeln krystallisirt. Schwieriger löst er sich in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 59°. Ist er einmal geschmolzen, so bleibt er sehr lange flüssig. Sein Erstarrungspunkt liegt bei 28°. Er lässt sich erst durch längeres Kochen mit Alkalien verseifen.

Noch einen Versuch möchte ich hier erwähnen, welcher angestellt wurde, um womöglich eine Oxyphenylbromessigsäure darzustellen.

10 Grm. Oxyphenylessigsäure wurden in einer engen Röhre geschmolzen und nach dem Erstarren 10 Grm. Brom in die Röhre gegeben, dieselbe schnell zugeschmolzen und mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen entwich viel Bromwasserstoff. Die in der Röhre befindliche braune schmierige Masse wurde herausgespült und mit kohlensaurem Natron behandelt, in welchem sie sich mit violetter Farbe klar auflöste. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade konnte kein krystallisirter Körper erhalten werden. Ein Theil des Natronsalzes wurde mit starker Natronlauge mehrere Stunden lang gekocht. Hierbei veränderte sich die Farbe kaum, und als die wässrige Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure versetzt wurde, schied sich der ursprüngliche Körper, augenscheinlich unverändert, aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine organische Substanz. Das Product kann daher nicht Oxyphenylbromessigsäure gewesen sein, da sich diese beim Kochen mit Natronlauge wohl verändert haben würde.

Die Ergebnisse obiger Versuche sind folgende:

Die Oxyphenylessigsäure ist nicht als eigentliche Aethersäure zu betrachten.

Ihre antiseptischen Wirkungen zeigen, dass sie noch theilweise die Eigenschaften des Phenols besitzt. Das Bestehen ihrer Salze, des Amids, des Nitrils und des Thioamids kennzeichnet sie als wohl charakterisirte Säure.

In mehreren Beziehungen verhält sie sich der Phenylessigsäure ähnlich. Letztere giebt beim Behandeln mit Salpetersäure bekanntlich eine Dinitrophenylessigsäure, welche sich in alka-

lischer Lösung leicht in Dinitrotoluol und kohlensaures Salz zersetzt. Oxyphenylessigsäure giebt vermuthlich zuerst ebenfalls eine Dinitrooxyphenylessigsäure, welche sich gleich weiter in Dinitrophenol und wahrscheinlich Glycolsäure zersetzt. Noch mehr tritt diese Uebereinstimmung hervor im Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel, in der Bildung eines dem Oxindol analogen Körpers.

Die Einwirkung des Broms zeigt dagegen, dass eine Substitution im Essigsäureradical nicht mehr möglich ist, wenigstens unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen. Phenylessigsäure giebt, wie Radzizewsky[1]) gefunden, beim Erhitzen mit Brom auf 150° hauptsächlich Phenylbromessigsäure, aus welcher mit Leichtigkeit Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure) zu erhalten ist. Diese Verschiedenheit ist wiederum ein Beweis, dass Substitutionen im Oxyphenyl bei Weitem leichter und energischer vor sich gehen, als Substitutionen der Wasserstoffatome des Phenyls.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf einige aromatische Sulfonsäuren;

von

Dr. **Paul Degener.**

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche schliessen sich an eine frühere Arbeit an, welche vor etwa 2 Jahren von mir ausgeführt und in diesem Journal [2] **17,** 390 ff. nebst einer Methode der titrimetrischen Phenolbestimmung[2])

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 208.

[2]) Es ist hier der Ort, zu erwähnen, dass mir sowohl Landolt's Vorschlag zur titrimetrischen Bestimmung des Phenols (Liebig's Jahresbericht 1871, S. 949), sowie Koppeschaar's vortreffliche Ausführung dieses Gedankens (Zeitschr. f. anal. Chem. 1876, S. 223) jetzt zwar wohl bekannt sind, dass aber die Methode des Letzteren zu der Zeit, da ich, für meine oben erwähnten Versuche einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols benöthigt, meine Methode ausarbeitete, mir noch nicht bekannt geworden war. Im entgegengesetzten

veröffentlicht worden ist. Die damals angestellten Versuche betrafen die Einwirkung schmelzender Alkalien auf Benzolsulfonsäure und hatten zu dem Ergebniss geführt, dass die beiden Agentien, Kali und Natron, in ihren Wirkungen höchst verschieden sind. — Diese Beobachtungen werden durch die folgenden Versuchsreihen wesentlich vervollständigt.

Einwirkung schmelzender Alkalien auf die Phenolorthosulfonsäure.

Kekulé[1]) beobachtete, dass durch die Einwirkung schmelzenden Aetzkalis auf die Phenolorthosulfonsäure, welche von ihm noch als Phenolmetasulfonsäure bezeichnet wird, sich Brenzcatechin bilde, und gab an, dass auf diese Weise leicht beträchtliche Mengen des fraglichen Körpers erhalten werden können; Barth und Sennhofer[2]) bestätigten zwar die leichte Bildungsweise jenes Körpers, scheinen aber nicht bedeutende Mengen erhalten zu haben; auch konnten sie nicht, wie Kekulé beobachtet, gleichzeitig gebildetes Resorcin nachweisen, was, wie ich hier vorausschicke, auch mir in keinem Falle gelungen ist.

Nach Barth und Sennhofer verändert sich das phenolorthosulfonsaure Kali bis 250° nicht; von 260°—300° sind noch keine nachweisbaren Spuren von schwefliger Säure vorhanden; erst über 310° wird Brenzcatechin gebildet.

In den nunmehr folgenden Versuchen ist bei annähernd gleichen Bedingungen die Einwirkung von Kali, Natron und Kali-Natron, wie in den vorhergehenden Versuchsreihen so studirt, dass das hauptsächlichste Reactionsproduct, das Brenzcatechin, jedesmal quantitativ bestimmt wurde. Die Phenolorthosulfonsäure[3]) wurde aus chemisch reiner Schwefelsäure und reinem Phenol durch allmähliges Mischen und

---

Falle hätte ich mir meine Mühe sparen können, zumal da wesentliche Unterschiede zwischen Koppeschaar's und meiner Methode nicht existiren.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 197, 641.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 972.

[3]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867, 197, 641. Ber. Berl. chem. Ges. 2, 330. Solommanoff, Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 294.

mehrtägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur bereitet. Die wässrige Lösung des Productes wurde zur Entfernung des ungebundenen Phenols mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von letzterem Gase durch längeres Einleiten von Kohlensäure möglichst befreite Säure wurde mit kohlensaurem Kali, beziehentlich Natron neutralisirt. Durch fractionirte Krystallisation wurden alsdann die entstandenen orthophenolsulfonsauren Salze von den schwerer löslichen paraphenolsulfonsauren getrennt. Die letzteren bildeten trotz möglichster Vorsicht bei der Bereitung der rohen Säure den grössten Theil der Salzmasse.

Das phenolorthosulfonsaure Kali wies unter dem Mikroskop nur ganz vereinzelt einen hexagonalen Krystall von paraphenolsulfonsaurem Salze auf. Der Gehalt an Orthosalz lässt sich übrigens durch Bestimmung des Krystallwassers ermitteln, von dem es zwei Moleküle enthält, während das Parasalz wasserfrei krystallisirt. Es wurden daher von dem nicht verwitterten, zwischen Fliesspapier vollkommen getrockneten Salz mehrere Proben auf ihren Krystallwassergehalt untersucht, und gefunden, dass sie 14,26 resp. 14,21 % davon enthielten, im Mittel also 14,23 %, während 14,51 % berechnet waren; der Gehalt an reinem phenolorthosulfonsaurem Kali, $C_6H_4OHSO_3K + 2H_2O$, betrug somit 98,01 %.

Das nicht deutlich krystallisirende phenolorthosulfonsaure Natron wurde dann als rein angenommen, wenn unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation mehr zu erkennen war. Beide Salze sowohl, wie das Aetzkali, welches 95,62 %, und das Aetznatron, welches 98,21 % Alkali enthielt, wurden unten wiederum auf wasserfreie, chemisch reine Substanzen berechnet.

Da mich vorläufige Versuche belehrt hatten, dass die Einwirkung der Alkalien in diesem Falle schwieriger und besonders wegen leichter Phenolbildung nicht so glatt vor sich ging, wie bei der Benzolsulfonsäure, so habe ich nie weniger als 6 Mol. Alkali auf ein Molekül des betreffenden Salzes angewandt. Sonst war das Verfahren folgendes:

Die, wie bei der Benzolsulfonsäure beschrieben, im Sil-

bertiegel unter sorgfältigem Reguliren der Temperatur und fortwährendem Agitiren mittelst des in eine unten zugeschmolzene Glasröhre eingesenkten Thermometers erhaltenen Schmelzen wurden nach dem Erkalten aus dem Tiegel entfernt, zerschlagen in ungefähr das Vierfache destillirten Wassers gebracht und das dem Tiegel noch Anhängende gelöst hinzugefügt, stets unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Noch vor erfolgter Lösung wurde auf die Flüssigkeit Aether geschichtet, um den Zutritt des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft zu verhindern. Nun wurde die in einem Glaskolben befindliche gelöste Schmelze mit einem Rückflusskühler verbunden und durch ein Trichterrohr die berechnete Menge Schwefelsäure allmählich hinzugesetzt, immer unter Kühlung des Kolbens. Nach dem Erkalten wurde im Scheidetrichter drei bis vier Mal mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch Waschen mit wenig Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit und nun die abgehobene ätherische Lösueg bei 45°—48° auf dem Wasserbade langsam verdunstet.[1]) Der aus Brenzcatechin, Phenol, theerigen Producten, sowie etwas schwefelsaurem Alkali bestehende Rückstand wurde mit gesättigter Chlornatriumlösung, welche das Phenol, wie die theerigen Producte zurückliess, aufgenommen, diese Lösung wiederum mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, der Aether bei 45°—48° verdunstet, abermals zur Entfernung etwa in die ätherische Lösung übergegangenen Chlornatriums mit Aether aufgenommen, dieser wiederum verdunstet und die filtrirte wässrige Lösung des krystallinischen Rückstandes mit essigsaurem Blei in ziemlich verdünnter Lösung versetzt. Das Brenzcatechin fiel hierdurch in Form eines dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlages als Brenzcatechinblei, $C_6H_4O_2Pb$, nieder, welches rasch abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und, bei 100° im gewogenen Filter getrocknet, gewogen wurde.

In der abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach dem Fällen des Bleies mit schwefelsaurem Natron und Abfiltriren des

---

[1]) Alle diese Vorsichtsmaassregeln waren nothwendig, da das Brenzcatechin schon bei 50°—60° merklich verdunstet.

schwefelsauren Bleies durch Ausschütteln der (essigsauren) Flüssigkeit mit Aether nach Resorcin gesucht, aber nichts gefunden.

I. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali auf die Phenolorthosulfonsäure.

25. Versuch. 14,0 Grm. Kalisalz wurden mit 22,1 Grm. Kali (6 Mol.) bis auf 220° erhitzt. Von hier stieg die Temperatur, wie auch bei den meisten folgenden Versuchen, wo dieser Wärmegrad erreicht wurde, sehr rasch und konnte nicht mehr genau gemessen werden. Die dunkle schaumige Schmelze enthielt viel Phenol und ergab 0,321 Grm. Brenzcatechinblei, gleich 0,112 Grm. Brenzcatechin, also 1,54 % der berechneten Menge (7,26 Grm.).

26. Versuch (Controlversuch). 5,1 Grm. Kalisalz mit 8,0 Grm. Kali (6 Mol.) ebenso bis ca. 360° erhitzt, ergaben gleichfalls eine dunkle phenolhaltige Schmelze. Die Ausbeute an Brenzcatechinblei betrug 0,097 Grm. = 0,0345 Grm. Brenzcatechin = 1,3 % der berechneten Menge (2,64 Grm.).

27. Versuch. 4,35 Grm. Kalisalz mit 13,7 Grm. Kali (12 Mol.) wurden, wie vorher, bis auf 320° erhitzt und dann die Flamme entfernt. An Brenzcatechinblei erhalten 0,621 Grm. = 0,217 Grm. Brenzcatechin = 9,60 % der berechneten Menge (2,25 Grm.).

28. Versuch. 5,4 Grm. des Kalisalzes wurden mit 32,8 Grm. Kali (24 Mol.) längere Zeit auf 170°—180° erhitzt. Aus der hellviolettblauen Schmelze konnte kein Brenzcatechin gewonnen werden.

29. Versuch. 6,0 Grm. Kalisalz mit 37,9 Grm. Kali (24 Mol.) auf 260° erhitzt, lieferten ebenfalls kein Brenzcatechin.

30. Versuch. 3,8 Grm. Kalisalz mit 24,0 Grm. Kali (24 Mol.) auf 280° erhitzt, lieferten eine nur durch die Eisenchloridreaction nachweisbare Spur Brenzcatechin.

31. Versuch. 5,4 Grm. Kalisalz mit 34,1 Grm. Kali (24 Mol.) auf 290° erhitzt, ergaben eine weisse Schmelze, welche 0,139 Grm. Brenzcatechinblei lieferten = 0,049 Grm. Brenzcatechin = 1,73 % der berechneten Menge (2,80 Grm.).

32. Versuch. 5,7 Grm. Kalisalz mit 36,0 Grm. Kali (24 Mol.) auf 300° erhitzt, ergaben eine hellbraune Schmelze, aus welcher gewonnen wurden 0,216 Grm. Brenzcatechinblei = 0,079 Grm. Brenzcatechin = 2,69 % der berechn. Menge (2,96 Grm.).

33. Versuch. 29,0 Grm. Kali (24 Mol.) wurden mit 4,6 Grm. Kalisalz auf 305° erhitzt. Die gelbe Schmelze ergab 0,394 Grm. Brenzcatechinblei = 0,148 Grm. Brenzcatechin = 6,20 % der berechn. Menge (2,39 Grm.).

Zu Versuch 31—33 ist zu bemerken, dass hier durch Bildung einer in geringen Mengen auftretenden Substanz, die in Wasser löslich war und durch essigsaures Blei eine orangerothe Färbung annahm, das niederfallende Brenzcatechinblei etwas verunreinigt wurde, so dass es eine gelbliche Farbe annahm. Die erwähnte Substanz blieb übrigens in Lösung und schien nur mechanisch dem Brenzcatechinblei anzuhaften. Wegen der geringen Menge der Niederschläge wurde von einer quantitativen Bestimmung der verunreinigenden Substanz, sowie vorläufig von einer näheren Untersuchung derselben abgesehen. Es sei hier nur bemerkt, dass durch Erhitzen über 305° die Substanz augenscheinlich zerstört wurde, da alsdann die Niederschläge von Brenzcatechinblei wieder rein weiss waren.

34. Versuch. 3,95 Grm. Kalisalz wurden mit 24,96 Grm. Kali (24 Mol.) auf 310° erhitzt. Die gelbe Schmelze ergab 0,479 Grm. Brenzcatechinblei = 0,163 Grm. Brenzcatechin = 8,19 % der berechn. Menge (2,04 Grm.).

35. Versuch. 4,5 Grm. Kalisalz wurden mit 28,4 Grm. Kali (24 Mol.) zum Schmelzen erhitzt und dann etwa fünf Minuten lang unter Vermeidung von Ueberhitzung bei möglichst niederer Temperatur im Schmelzen erhalten. Zwischen 310° und 320° wurde die Flamme entfernt und hinfort nur soviel Hitze gegeben, dass die gelbe Schmelze bei 320° bis 330° eben flüssig blieb und nicht breiig wurde. Es wurden 0,53 Grm. sehr weisses und schon ohne Reinigung durch Chlornatrium fällbares Brenzcatechinblei erhalten = 0,183 Grm. Brenzcatechin = 7,84 % der berechneten Menge (4,67 Grm.).

36. Versuch. 4,65 Grm. Kalisalz wurden mit 29,4 Grm. Kali (24 Mol.) auf ca. 360° erhitzt (die Flamme wurde, in Folge des raschen Steigens des Quecksilbers, bei 320° bis 330° entfernt). Die braune Schmelze enthielt wenig Phenol und ergab 1,39 Grm. Brenzcatechinblei = 0,485 Grm. Brenzcatechin = 20,14 % der berechn. Menge (2,41 Grm.).

37. Versuch. 5,65 Grm. Kalisalz wurden mit 35,7 Grm. Kali (24 Mol.), wie im vorigen Versuche, doch einige Minuten länger, erhitzt. Die braune Schmelze enthielt viel Phenol und ergab 1,638 Grm. Brenzcatechinblei = 19,54 % der berechneten Menge (2,93 Grm.).

38. Versuch. 5,05 Grm. Kalisalz wurden mit 31,8 Grm. Kali (24 Mol.) stärker und länger erhitzt, als im vorigen Versuche, jedoch nicht bis zur Kohleausscheidung. Die dunkelbraune Schmelze enthielt viel Phenol und ergab 0,520 Grm. Brenzcatechinblei = 0,363 Grm. Brenzcatechin = 6,93 % der berechneten Menge (5,24 Grm.).

II. Versuchsreihe.

Einwirkung von Natron auf die Phenolorthosulfonsäure.

39. Versuch. 23 Grm. des Natronsalzes wurden mit 6 Mol. Natron (28,7 Grm.), auf 263° erhitzt. Kein Brenzcatechin war gebildet.

40. Versuch. 20 Grm. Natronsalz mit 25 Grm. Natron (6 Mol.) auf 281° erhitzt gaben ebenfalls kein Brenzcatechin.

41. Versuch. 23 Grm. Natronsalz mit 28,7 Grm. Natron (6 Mol.) auf 305° erhitzt gaben 0,097 Grm. Brenzcatechinblei = 0,0304 Grm. Brenzcatechin = 0,235 % der berechneten Menge (12,93 Grm.).

42. Versuch. 17 Grm. Natronsalz wurden mit 21,2 Grm. Natron (6 Mol.) auf 340° erhitzt (nach Entfernung der Flamme stieg das Quecksilber noch). Die braune Schmelze gab 0,109 Grm. Brenzcatechinblei = 0,0381 Grm. Brenzcatechin = 0,399 % der berechneten Menge (9,54 Grm.).

43. Versuch. 9,5 Grm. Natronsalz mit 23,75 Grm. Natron (12 Mol.) auf 330° erhitzt (vergl. 42) gaben 0,853

Grm. Brenzcatechinblei = 0,298 Grm. Brenzcatechin = 5,58 % der berechneten Menge (5,34 Grm.).

44. Versuch. 10,1 Grm. Natronsalz, mit 50,5 Grm. Natron (24 Mol.) auf 320° (vergl. 42) erhitzt, gaben eine helle Schmelze, aus der erhalten wurden: 0,799 Grm. Brenzcatechinblei = 0,275 Grm. Brenzcatechin = 4,82 % der berechneten Menge (5,70 Grm.).

III. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali-Natron auf die Phenolorthosulfonsäure.

45. Versuch. 4,9 Grm. Kalisalz wurden mit 15,48 Grm. Kali (12 Mol.) und 11,07 Grm. Natron (12 Mol) auf 320° erhitzt (vgl. 42). Es wurden erhalten 0,098 Grm. Brenzcatechinblei = 0,0342 Grm. Brenzcatechin = 1,35 % der berechneten Menge (2,53 Grm.).

46. Versuch. 4,2 Grm. Kalisalz mit 6,6 Grm. Kali (6 Mol.) und 4,7 Grm. Natron (6 Mol.) auf 320° erhitzt (vgl. 42) gaben eine helle Schmelze, welche 0,073 Grm. Brenzcatechinblei ergab = 0,025 Grm. Brenzcatechin = 1,19 % der berechneten Menge (2,125 Grm.).

Zusammenstellung obiger Versuche.

I. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle $C_6H_5SO_3K$	Zahl der Moleküle KOH	Temperatur.	Gebildetes Brenzcatechin, % der ber. Menge.	Bemerkungen.
25	1	6	320°	1,54	die Temp. stieg noch.
26	1	6	320	1,30	
27	1	12	320	9,60	ebenso.
28	1	24	170—180	—	
29	1	„	260	—	
30	1	„	280	—	
31	1	„	290	1,73	
32	1	„	300	2,69	
33	1	„	305	6,02	
34	1	„	310	8,19	
35	1	„	320—330	7,84	wie b. Vers. 25.
36	1	„	„	20,14	desgl.
37	1	„	„	19,54	desgl.
38	1	„	ca. 400	6,93	

II. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle $C_6H_5SO_3Na$	Zahl der Moleküle NaOH	Temperatur.	Gebildetes Brenzcatechin, % der ber. Menge.	Bemerkungen.
39	1	6	263°	—	
40	1	6	281	—	
41	1	6	305	0,235	
42	1	6	340	0,399	wie Vers. 25.
43	1	12	330	5,580	do.
44	1	24	320	4,820	do.

III. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle $C_6H_5SO_3K$	Zahl der Moleküle KOH	Zahl der Moleküle NaOH	Temperatur.	Gebildetes Brenzcatechin, % der ber. Menge.	Bemerkungen.
45	1	6	6	320°	1,19	wie Vers. 25.
46	1	12	12	320	1,35	do.

Aus diesen Zusammenstellungen folgt die Bestätigung der am Schlusse der Versuche über die Benzolsulfonsäure[1]) ausgesprochenen Ergebnisse, dass nämlich auch hier die intensivste Einwirkung bei ausschliesslicher Anwendung von Kali stattfindet, und dass die Menge des gebildeten Brenzcatechins wächst mit der Temperatur und mit der Quantität des angewendeten Kalis; dass aber zu starkes und anhaltendes Erhitzen die Einwirkung auf Kosten der Brenzcatechinbildung und zu Gunsten der Entstehung von Phenol modificirt. Für eine etwaige Gewinnung des Brenzcatechins im Grossen aus der Phenolorthosulfonsäure würde die jedenfalls über 360° liegende Temperatur der günstigsten Einwirkung noch zu erforschen sein, wenn man es nicht vorzöge, durch andauerndes Erhitzen bei niederer Temperatur dasselbe zu erreichen.

Natron wirkt wieder auffallend weniger energisch; das Ergebniss der gleichzeitigen Anwendung von Kali und Natron bleibt hinter der zu erwartenden mittleren Ausbeute zurück.

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 402.

Einwirkung schmelzender Alkalien auf die Phenolparasulfonsäure.

Nach Kekulé[1]) bildet sich aus der Phenolparasulfonsäure unter Einwirkung von schmelzendem Kali Resorcin, welches dieser Forscher zwar nicht in zur Analyse, doch aber zur Feststellung der Eigenschaften genügender Menge erhalten hat. Linke[2]) studirte diese Reaction ebenfalls, konnte jedoch kein Resorcin nachweisen, erhielt dagegen bei hoher Temperatur, neben Phenol, Diphenol $C_6H_4OHOHC_6H_4$ vom Schmelzpunkt 156°—158°. Barth und Sennhofer[3]) fanden, dass das paraphenolsulfonsaure Kali erst über 320° vom Kali angegriffen werde. Ich selbst habe ebenfalls weder Resorcin, noch, wie doch eigentlich zu erwarten stand, Hydrochinon erhalten und führe meine Versuche, welche ganz die Angaben Linke's, Barth und Sennhofer's bestätigen, hier nur auf, so weit sie bei niederer Temperatur, als zur Entstehung des Diphenols nothwendig ist, angestellt wurden in der Absicht, die Bildung oder Abwesenheit etwaiger Zwischenproducte zu constatiren.

Die vollkommen reinen Salze wurden im wasserfreien Zustande angewandt. Die erhaltenen Schmelzen, nach der Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, wurden mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, bei einigen Versuchen auch noch mit anderen Lösungsmitteln extrahirt. Der trockne Rückstand der Auszüge, abermals mit Aether aufgenommen, wurde wiederum verdunstet.

I. Reihe.

Einwirkung schmelzenden Kalis auf die Paraphenolsulfonsäure.

47. Versuch. 20,0 Grm. Kalisalz wurden mit 127 Grm. Kali (24 Mol.) längere Zeit auf 170°—180° erhitzt, und die

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 197, 641.
[2]) Dies. Journ. [2] 8, 43.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 973.

Lösung der Schmelze unter Vermeidung von Wärme mit HCl zersetzt. Es entwichen keine nachweisbaren Spuren von schwefliger Säure. Im ätherischen Auszuge war weder Resorcin, noch Hydrochinon nachzuweisen.

48. und 49. Versuch. Dies waren Controlversuche, die zu demselben Resultat führten.

50. Versuch. 20,0 Grm. Kalisalz mit 127 Grm. Kali (24 Mol.) auf 215° erhitzt, ergaben ebenfalls keine durch den Geruch nachweisbare Spuren von schwefliger Säure. Der ätherische Auszug hinterliess einen kaum bemerkbaren Rückstand.

51. Versuch. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die Temperatur auf 255° gesteigert wurde.

52. Versuch. Auch bei 300° konnte keine irgendwie bemerkenswerthe Menge irgend einer Substanz extrahirt werden.

53. Versuch. 20,0 Grm. Kalisalz mit 129 Grm. Kali (24 Mol.) über eine Stunde bei mehr als 360° unter Vermeidung von Ueberhitzung, so dass die Schmelze stets hellgelb blieb, geschmolzen, gab einen äusserst spärlichen Rückstand im Aetherauszuge, der aus Phenol und in Wasser unlöslichem Diphenol bestand, aber kein Hydrochinon und Resorcin enthielt. Ebenso konnte durch successives Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Chloroform, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff kein weiteres Product ausgezogen werden.

54. Versuch. Dreistündige Einwirkung von 129 Grm. Kali (24 Mol.) auf 20 Grm. Kalisalz hatte die feste Bindung des Sulfoxyls so wenig gelockert, dass nur Spuren SO_2 nachzuweisen waren. Aether eben so wenig, wie die unter Vers. 53 erwähnten Lösungsmittel, konnten, ausser einem kaum bemerkbaren schmierigen Rückstand, der nicht einmal auf Eisenchlorid reagirte, etwas ausziehen.

II. Versuchsreihe.

Einwirkung von Natron auf die Paraphenolsulfonsäure.

55. Versuch. Die Einwirkung von 24 Mol. Natron auf 1 Mol. Natronsalz unter denselben Bedingungen, wie in Vers. 53, unterschied sich von jener des Kalis nur durch hellere Farbe der Schmelze. Hydrochinon oder Resorcin wurden auch hier nicht gebildet, und ausser sehr wenig Phenol und Diphenol konnte ich mit Aether, Benzol etc. nichts ausziehen.

56. Versuch. 20,0 Grm. Natronsalz mit 98,0 Grm. Natron (24 Mol.) sechs Stunden auf 180°—190° erhitzt ergaben nicht eine Spur schwefliger Säure.

Es scheint somit festzustehen, dass ein Dihydroxylderivat des Benzols sich auf diese Weise aus der Paraphenolsulfonsäure nicht bildet, und dass die einzigen Producte erst bei hoher, der Verkohlung nahe liegender Temperatur entstehen, nämlich Phenol, Diphenol nebst anderen in geringer Menge auftretenden Oxydationsproducten, schweflige Säure und vermuthlich Schwefelsäure nach den Gleichungen:

$$2\,C_6H_4OHSO_3K + 2\,KOH = C_6H_4OH^-OHC_6H_4 + K_2SO_4 + H_2 \text{ und}$$

$$C_6H_4OHSO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_4.$$

Die Verschiedenheit im Verhalten des Kalis und Natrons, deren auch Linke gedenkt und die er dahin präcisirt, dass er dem Natron eine ruhigere, leichter zu regulirende Einwirkung zuschreibt, konnte hier wegen der Untauglichkeit des Diphenols zur quantitativen Bestimmung nicht nachgewiesen werden. Nur ist auch hier zu bemerken, dass die Natronschmelzen durchgängig heller waren.

Einwirkung schmelzender Alkalien auf die Benzoldisulfonsäure (resp. die Metaphenolsulfonsäure).

Diese Einwirkung ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. So erhielten Nölting[1]) und V. Meyer[2])

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 1110.

[2]) Lieb. Jahresber. 1874, S. 677.

Resorcin aus benzoldisulfonsaurem Natron. Nach einer anderen Angabe[1]) entstehen 90—95 % des Resorcins durch Schmelzen mit Alkali. Garrik bekam[2]) durch 2—3stündiges Erhitzen bei 230° mit Kali nahezu die berechnete Ausbeute. Barth und Sennhofer[3]) endlich wiesen nach, dass beim Schmelzen der Metaphenolsulfonsäure mit Kali bei 250° 70—80 % der berechneten Menge Resorcin sich bilden, und zwar frei von Brenzcatechin und Hydrochinon.

Das erste Product der Einwirkung ist bekanntlich die von Barth und Sennhofer entdeckte Metaphenolsulfonsäure[4]),

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + KOH = C_6H_4OHSO_3K + K_2SO_3,$$

und zwar setzen sich sowohl die Benzolpara-, wie die Benzolmetadisulfonsäure in dieser Weise um.[4]) Es war daher nicht nöthig, beide Säuren zu trennen, zumal da nach Angabe jener Chemiker[5]) fast ausschliesslich, nur durch geringe Mengen der isomeren Verbindungen verunreinigt, die Metasäure entsteht, wenn man die Benzolmonosulfonsäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure in einer aufrecht stehenden Retorte bis zur Bildung weisser Dämpfe erhitzt.

Die in den folgenden Versuchen angewandten Salze der Benzoldisulfonsäure wurden nach diesen Angaben dargestellt und durch mehrmalige Krystallisation von der Metaverbindung möglichst vollständig befreit. Die bei 130°—140° getrockneten Salze wurden analysirt, und gaben

0,635 Grm. benzoldisulfonsaures Natron 0,313 Grm. Na_2SO_4, ber. 0,318 Grm., also 98,00 % reines Salz.

1,055 Grm. benzoldisulfonsaures Kali gaben 0,578 Grm. K_2SO_4 = 98,97 % reines Salz. Beide Salze waren frei von Chloralkalien.

Das für die Versuche verwendete Kali und Natron besass dieselbe Zusammensetzung, wie unter den Versuchen über die Phenolorthosulfonsäure angegeben ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **174**, 235. Lieb. Jahresber. 1874, S. 676.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 549.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 972.
[4]) Das. S. 969.
[5]) Das. **8**, 754 u. 1477.

In der Art der Ausführung nun weichen die folgenden Versuche etwas von den früheren ab. Es war nämlich meine Absicht, vermittelst derselben zugleich zu untersucheu, ob bei längerer Schmelzdauer die Einwirkung des Kali, wie des Natron sich mehr ausgleichen würden. Deshalb wurden die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Schmelztemperaturen gewöhnlich 20 Minuten lang unter beständigem sorgfältigen Agitiren eingehalten, bei einigen Versuchen noch länger.

Die bei den Versuchen 57 und 63 entstandene Phenolmetasulfonsäure wurde derart abgeschieden, dass die Schmelze gelöst, mit der berechneten Menge Säure zersetzt und nun ohne weiteres Kochen genau neutralisirt wurde. Aus der durch Krystallisation von K_2SO_4 resp. Na_2SO_4 möglichst befreiten getrockneten Salzmasse wurden im Drechsel'schen Extractionsapparat mit Alkohol die gebildeten Salze ausgezogen und durch mehrfaches Behandeln mit Alkohol in dem gleichen Apparat gereinigt.

Das bei den übrigen Versuchen entstandene Resorcin wurde aus der angesäuerten, nicht gekochten, also noch den grössten Theil der schwefligen Säure enthaltenden Schmelze mit Aether extrahirt, dieser verjagt, der Rückstand mit ganz concentrirter Chlornatriumlösung aufgenommen und nun nach den am Schluss der Versuche angeführten quantitativen Methoden in der Chlornatriumlösung direct das Resorcin bestimmt.

I. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali auf die Benzoldisulfonsäure.

57. Versuch. 72,0 Grm. Kalisalz wurden mit 255 Grm. Kali (20 Mol.) drei Stunden auf 170°—180° erhitzt unter Zusatz von so viel Wasser, dass die Schmelze breiig blieb. Die mit absolutem Alkohol, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirte wasserfreie Salzmasse wurde analysirt.

1,3655 Grm. gaben 0,5840 Grm. K_2SO_4 = 42,76 %
1,1690 „ „ 0,5015 „ „ = 42,86 „

100 Theile entsprechen somit 42,82 Theilen K_2SO_4.

Ferner ergaben

1,5075 Grm. 0,0675 Grm. AgCl,
0,9485 „ 0,0425 „ „

Dies entspricht in 100 Thln. 2,33 Thle. KCl.

Die erhaltene Salzmasse enthielt somit

97,67 % organische Salze und
2,33 „ Chlorkalium.

Nun bildet das metaphenolsulfonsaure Kali 41,06 % K_2SO_4; es sind also, da 2,33 % Chlorkalium 2,72 % schwefelsaures Kali geben müssten, erhalten 42,82 — 2,72, also 40,10 Thle. K_2SO_4, hervorgegangen aus jenen 97,67 Thln. organischer Salze. Dies entspricht aber 41,056 % (berechn. 41,06 %), die Umsetzung ist also vollkommen gewesen.[1])

58. Versuch. 8,45 Grm. Kalisalz mit 9,6 Grm. Kali (6 Mol.) 10 Minuten auf 270°—280° erhitzt, gaben eine rasch fest und trocken werdende Masse, die schliesslich zerfiel und sich dabei bis gegen 295° erhitzte, wobei sie schwärzlich wurde. Die Lösung setzte schwarze, kohlige Producte ab. Angesäuert und mit Aether extrahirt, wie oben angegeben, erforderte sie beim Titriren 17 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,079 Resorcin = 2,69 % der berechneten Menge (2,96 Grm.).

59. Versuch. 6,0 Grm. Kalisalz mit 12,8 Grm. Kali (12 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt ergaben eine rothe[2]), allmählich gelb werdende Schmelze, welche 117,5 Ccm.

---

[1]) Ueber die Möglichkeit, aus der Quantität gebildeten K_2SO_4 resp. Na_2SO_4 die Art der Zusammensetzung der durch die Kali- resp. Natronschmelze erhaltenen Producte, bestehend aus Salzen der unzersetzten Benzoldisulfonsäure und gebildeter Metaphenolsulfonsäure zu berechnen, siehe Weiteres am Schluss dieser Versuche.

[2]) Diese kirschrothe Färbung haben auch Oppenheim und Vogt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 376) durch Schmelzen von monochlorbenzolsulfonsaurem Kali mit (2 Thln.) Kali erhalten. Sie verschwand nach ihnen allmählich. Um möglichst grosse Quantitäten Resorcins zu erhalten, muss man aufhören zu erhitzen, bevor die rothe Färbung ganz verschwunden ist. Ich habe hierzu zu bemerken, dass die Färbung nur in der Kali- resp. Kali-Natronschmelze auftritt, und dass ich sie nie in der reinen Natronschmelze erhielt; dass sie ferner bei 225°

Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte, gleich 0,546 Grm. Resorcin = 25,87 % der berechneten Menge (2,11 Grm.).

60. Versuch. 6,3 Grm. Kalisalz mit 27,4 Grm. Kali (24 Mol.) 20 Minuten auf 225°—235° erhitzt gaben eine rothe Schmelze, welche 127 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte, also 0,530 Grm. Resorcin enthielt = 24 % der berechneten Menge (2,21 Grm.).

61. Versuch. 6,3 Grm. Kalisalz wurden mit 26,9 Grm. Kali (24 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt. Die Lösung erforderte 96 Ccm. Brom vom Titer 0,02032 = 0,446 Grm. Resorcin = 20,09 % der berechn. Menge (2,21 Grm.).

62. Versuch. 15,5 Grm. Kalisalz wurden mit 66,3 Grm. Kali (24 Mol.) 30 Minuten auf 250°—255° erhitzt. Die Lösung erforderte 131,6 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,03944 = 1,18 Grm. Resorcin resp. 211,9 Ccm. Chlorkalklösung vom Titer 0,010255 = 1,12 Grm. Resorcin[1]), also waren im Mittel gebildet 1,15 Grm. Resorcin = 25,94 % der berechn. Menge (4,41 Grm.).

63. Versuch. 6,3 Grm. Kalisalz mit 27,0 Grm. Kali (24 Mol.) 20 Minuten bei 270°—280° erhitzt erforderten 101.9 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,474 Grm. Resorcin = 21,44 % der berechn. Menge (2,21 Grm.).

II. Versuchsreihe.

Einwirkung des Natrons auf die Benzoldisulfonsäure.

64. Versuch. 64,0 Grm. Natronsalz wurden mit 250,0 Grm. Natron (27 Mol.) $2^1/_2$ Stunden auf 170°—180° erhitzt.

---

aufzutreten beginnt und bei 270° momentan verschwindet, nach längerem Erhitzen auch schon bei niederer Temperatur sich verliert. Der die Färbung verursachende Körper bleibt beim Ausziehen des Aetherverdampfungsrückstandes mit Chlornatriumlösung zurück, er wird von Alkalien tiefroth gelöst. Ich habe bis jetzt davon noch nicht zur Untersuchung genügende Mengen erhalten können, bin aber im Begriff, mir dieselben zu verschaffen.

[1]) Die Lösung jeder Schmelze war getheilt, jede Hälfte besonders ausgeschüttelt etc. und dann die eine mit Brom, die andere mit Chlorkalk titrirt.

Die mit Alkohol ausgezogene und wie oben, Vers. 57, gereinigte Salzmasse wurde analysirt.

1,058 Grm. gaben geglüht etc. 0,4385 Grm. Na_2SO_4 = 41,44 %
0,790 „ „ „ „ 0,3290 „ „ = 41,65 „

Im Mittel 41,55 %

0,785 Grm. gaben auf Zusatz von salpetersaurem Silber 0,042 Grm. AgCl. Also enthielt das Salzgemisch:

2,284 NaCl,
97,716 organisches Salz,

jenes entsprach 2,772 Na_2SO_4, dieses 38,778 Na_2SO_4. Nach der im Anhange angegebenen Formel berechnet sich hieraus, dass das entstandene Salzgemisch bestand aus:

74,20 % metaphenolsulfonsaurem Natron,
25,80 „ benzoldisulfonsaurem Natron.

Die Zersetzung war sonach nicht vollständig gewesen.

65. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 210°—218° erhitzt, gaben eine trockne, feste und deshalb schwer auf constanter Temperatur zu erhaltende Masse, deren Lösung 7,3 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0193 erforderte = 0,032 Grm. Resorcin = 1,57 % der berechneten Mengen (2,03 Grm.).

66. Versuch. 8,45 Grm. Natronsalz mit 6,8 Grm. Natron (6 Mol.) 20 Minuten auf 245°—255° erhitzt, gaben eine teigige, noch gut zu agitirende dunkelgelbe Schmelze, welche erforderte 104,25 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,485 Grm. Resorcin = 14,74 % der berechneten Menge (3,29 Grm.).

67. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz mit 9,12 Grm. Natron (12 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt, gaben eine breiige Schmelze, welche 83,30 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte = 0,387 Grm. Resorcin = 17,34 % der berechneten Menge (2,21 Grm.).

68. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz mit 9,12 Grm. Natron (12 Mol.) 20 Minuten auf 270°—280° erhitzt, gaben eine breiige Schmelze, deren Lösung 100,8 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte = 0,4687 Grm. Resorcin = 21,11 % der berechneten Menge (2,21 Grm.).

69. Versuch. 7,6 Grm. Natronsalz mit 23,5 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 230°—240° erhitzt gaben eine steife Schmelze, welche 44,0 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,03944 erforderte = 0,398 Grm. Resorcin = 13,44 % der berechneten Menge (2,96 Grm.).

70. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 225°—235° erhitzt gaben, wie in Vers. 68, eine schwierig zu agitirende Masse, trotz vorherigen Zusatzes von Wasser, und erforderten 58 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,2697 Grm. Resorcin = 13,28 % der berechneten Menge (2,03 Grm.).

71. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz wurden mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 245°—255° erhitzt. Die Lösung erforderte 82,2 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,382 Grm. Resorcin = 18,81 % der berechneten Menge (2,03 Grm.).

72. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz, mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 270°—280° erhitzt, gaben eine Schmelze, deren Lösung 57 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte = 0,285 Grm. Resorcin = 14,04 % der berechneten Menge (2,03 Grm.).[1])

III. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali-Natron auf die Benzoldisulfonsäure.

73. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz, mit 4,5 Grm. Natron (6 Mol.) und 6,7 Grm. Kali (6 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt, wurden trocken und stieg das Thermometer am Ende der Reaction momentan bis 266°. Die Lösung erforderte 98 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,455 Grm. Resorcin = 20,49 % der berechneten Menge.

---

[1]) Bei dieser Temperatur und mit einem etwas geringeren Natronaufwand wird das Resorcin fabrikmässig aus dem benzoldisulfonsauren Natron durch 9stündige Einwirkung hergestellt (Chem. Centralblatt 1878, S. 830).

74. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz, mit 9,1 Grm. Natron und 13,5 Grm. Kali (je 12 Mol.) 20 Minuten auf 225° bis 235° erhitzt, gaben eine krümelige Schmelze, deren Lösung 80,0 Ccm. Bromwasser erforderte vom Titer 0,02032 = 0,372 Grm. Resorcin = 16,75 % der berechneten Menge (2,22 Grm.).

Zusammenstellung obiger Versuche.

I. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Moleküle $C_6H_4(SO_3K)_2$	Moleküle KOH	Temperatur.	Dauer der Einwirkung.	Gebildetes Resorcin.	Gebildete Metaphenolsulfonsäure.
57	1	20	170—180°	3 St.	—	100 %
58	1	6	270—280	10 M.	2,69 %	—
59	1	12	250—260	20 „	25,87 „	—
60	1	24	225—235	20 „	24,00 „	—
61	1	24	250—260	20 „	20,09 „	—
62	1	24	250—255	30 „	25,94 „	—
63	1	24	270—280	20 „	21,44 „	—

II. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Moleküle $C_6H_4(SO_3Na)_2$	Moleküle NaOH	Temperatur.	Dauer der Einwirkung.	Gebildetes Resorcin.	Gebildete Metaphenolsulfonsäure.
64	1	27	170—180°	2½ St.	—	74,20 %
65	1	24	210—218	20 M.	1,57 %	—
66	1	6	245—255	20 „	14,74 „	—
67	1	12	250—260	20 „	17,34 „	—
68	1	12	270—280	20 „	21,11 „	—
69	1	24	230—240	20 „	13,44 „	—
70	1	24	225—235	20 „	13,28 „	—
71	1	24	245—255	20 „	18,81 „	—
72	1	24	270—280	20 „	14,04 „	—

III. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Moleküle $C_6H_4(SO_3Na)_2$	Moleküle KOH	Moleküle NaOH	Temperatur.	Dauer der Einwirkung.	Gebildetes Resorcin.
73	1	6	6	250—260°	20 M.	20,49 %
74	1	12	12	225—235	20 „	16,75 „

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass Kali zwar auch hier energischer und bei niederer Temperatur wirkt, und dass Natron im Allgemeinen geringere Ausbeuten liefert, dass aber bei längerer Dauer der Schmelzoperation die Verschiedenheiten im Verhalten beider Alkalien weniger merklich werden.

Die Resorcinbildung findet in der Kalischmelze am ausgiebigsten zwischen 235°—270° statt; stärkeres Erhitzen wirkt zerstörend, zumal wenn wenig Kali vorhanden ist, wogegen man mit eben so viel oder noch weniger Natron — wenn man mit absolutem Gewicht und nicht nach Molekülen rechnet — noch keine Zersetzung bemerkt. Bei hohen Temperaturen und länger andauernder Schmelzoperation scheint sowohl für die Kali-, wie für die Natronschmelze ein Alkalizusatz über 12 Moleküle hinaus unnöthig zu sein, wogegen eine geringere Kalimenge ungünstig wirkt.

Aus den Versuchen mit Kali-Natron geht wiederum, wenn auch nicht so deutlich wie früher, hervor, dass der Natronzusatz die Ausbeute herabdrückt.

Ueberblicken wir nunmehr die gesammten Ergebnisse, so können wir daraus mit Bestimmtheit folgende Schlüsse ziehen:

Die Verschiedenheit im Verhalten des Kalis und Natrons manifestirt sich auch in ihrer Einwirkung auf aromatische Sulfonsäuren.

Der dabei stattfindende Austausch des Sulfoxyls, SO_3H, gegen Hydroxyl, OH, geht bei Anwendung von Kali bei niederer Temperatur, mit geringerer Alkalimenge und in kürzerer Zeit vor sich, als bei Anwendung von Natron.

Natron wirkt in einigen Fällen geradezu verzögernd auf die Umsetzung, während es sich in anderen Fällen dem Kali in seiner Wirkung nähert.

Bei länger andauernder Einwirkung verschwinden die specifischen Unterschiede einigermaassen.

Deshalb ist, da auch die Entstehung verunreinigender Beimengungen und secundärer Producte durch die rasche und energische Einwirkung des Kalis begünstigt wird, für manche Fälle die Anwendung von Natron vortheilhafter, weil hier die in langsamerer, aber gleichmässiger Reaction entstehenden Producte jene Verunreinigungen in geringerer Menge enthalten.

Schliesslich aber scheint der Unterschied der beiden Alkalien in ihrer chemischen Wirksamkeit hier, wo es sich um einfache Substitution handelt, weniger hervorzutreten, als da, wo es sich um tiefer greifende Zersetzungen, besonders Oxydationen, oder Auflockerung des Zusammenhanges der Atome (wie bei der Entstehung von Salicylsäure aus Phenol) handelt.

Anhang.

Quantitative Methoden.

I. Bestimmung des Brenzcatechins.

Die Seite 9 erwähnte quantitative Bestimmung des Brenzcatechins schien mir nach vielfachen Versuchen die geeignetste Methode zu sein. Mit Ausnahme dreier Versuche wurde in allen Fällen ein ebenso farbloses Brenzcatechinblei erhalten, wie aus reinem Brenzcatechin. Zwar wird angegeben, dass etwas Brenzcatechinblei in Lösung bleibe; nach meinen Versuchen muss jedoch die Löslichkeit, welche hier durch die frei gewordene Essigsäure bedingt wird, in genügend verdünnten Lösungen nur eine äusserst geringe sein.

Ich löste 0,693 Grm. reines Brenzcatechin zu 100 Ccm. in Wasser auf. Aus je 10 Ccm. mit 0,0693 Grm. Brenzcatechin erhielt ich nach dem Verdünnen mit 60 Ccm. Wasser, Fällen mit mässig concentrirter Bleizuckerlösung und fünf- bis sechsmaligem raschen Auswaschen — jedesmal bei vol-

lem Trichter — am Saugfilter und Trocknen des gewogenen Filters sammt Niederschlag bei 100°—110°:

0,200, 0,200, 0,199, 0,199, 0,199 Grm.

Brenzcatechinblei, entsprechend 0,0698 resp. 0,0695 Grm. Brenzcatechin, während 0,0693 verlangt waren. So schien mir die Methode genügend genau, um ohne Bedenken angewandt werden zu können.

II. Indirecte Bestimmung

der einzelnen Bestandtheile eines Gemisches von benzoldisulfonsaurem mit metaphenolsulfonsaurem Alkali.

Nachdem man das betreffende Salzgemisch nach den Regeln der Analyse in die schwefelsauren Salze verwandelt und geglüht gewogen hat, kann man aus der Menge derselben leicht die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches berechnen, und zwar vermittelst einer Formel, die jener zur indirecten Bestimmung des Kalis und Natrons ähnlich ist.

Es giebt:

$C_6H_4(SO_3K)_2$	55,440 %	K_2SO_4	$= \alpha$,
$C_6H_4(SO_3Na)_2$	50,354 „	Na_2SO_4	$= \beta$,
$C_6H_4OHSO_3K$	41,064 „	K_2SO_4	$= \alpha$,
$C_6H_4OHSO_3Na$	36,250 „	Na_2SO_4	$= \beta$.

Hinterlässt ein Gewichtstheil des einen Salzes α beim Glühen α Gewichtstheil, ein Gewichtstheil β des anderen Salzes β Gewichtstheil und hinterlässt ein Gemenge von beiden, in welchem x % des einen, $100 - x$ % des anderen Salzes enthalten sind, A Gewichtstheile, so ist

$$A = \alpha x + \beta (100 - x)$$

oder

$$x = \frac{A - 100\,x}{\alpha - \beta}.$$

Fügt man in diese Gleichung die eben angegebenen Werthe für α und β ein, so erhalten wir die Gleichungen

$$x = \frac{A - 41{,}064}{0{,}14377}$$

für ein Gemisch von benzoldisulfonsaurem und metaphenolsulfonsaurem Kali, und

$$x = \frac{A - 36{,}250}{0{,}1410}$$

für die entsprechenden Natronsalze; x bedeutet die Quantität der benzoldisulfonsauren Salze in Procenten.

Methoden zur titrimetrischen Bestimmung des Resorcins.

I. Mit Bromwasser.

Diese Methode ist ganz analog der früher angeführten zur Bestimmung des Phenols. Auch auf Resorcin wirkt Bromwasser momentan ein unter Bildung von Tribromresorcin, welches in Wasser schwer löslich ist[1]):

$$C_6H_4(OH)_2 + 3\,Br_2 = C_6HBr_3(OH)_2 + 3\,HBr.$$

Die Ausführung ist der Phenolbestimmung so ähnlich, dass ich hier auf diese verweisen kann. Nur ist zu bemerken, dass man zweckmässig überschüssig zugesetztes Brom hier mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bestimmt, da das Ende der Reaction hier kaum durch das Auge zu bemerken ist, theils in Folge der immerhin merklichen Löslichkeit des Tribromresorcins in Wasser, theils weil man bei den stets etwas gefärbten Lösungen nicht ganz reinen Resorcins eine gelbliche Farbe des überschüssigen Broms nicht deutlich bemerken kann.

Ferner ist vorzuziehen, das durch überschüssiges Brom aus dem Jodkalium abgeschiedene Jod erst ohne Zusatz von Stärkekleister zurückzutitriren und nun erst der entfärbten Flüssigkeit von dem letzteren zuzusetzen, worauf mit Jodkalium der Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons zu bestimmen ist. Die gebildete Jodstärke haftet nämlich dem niederfallenden Tribromresorcin ungemein fest an und kann nur langsam durch unterschwefligsaures Natron zersetzt werden, so dass die Operation dadurch verzögert wird.

---

[1]) Lieb. Jahresber. 1864, S. 553. Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1177.

Um die Genauigkeit der Methode zu constatiren, wurden

I. 0,404 Grm. reines, destillirtes, aus siedendem Benzol zwei Mal umkrystallisirtes und vollkommen trocknes Resorcin zu 50 Ccm. gelöst.

10 Ccm. dieser Lösung erforderten

8,10
8,05
8,03,

also im Durchschnitt 8,06 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441; dem entsprachen nach Gleichung $\frac{8,06 \cdot 0,0441 \cdot 110}{480}$ 0,081 Grm. Resorcin, während 0,0808 berechnet war.

II. 0,526 Grm. Resorcin wurden auf 100 Ccm. gelöst; 10 Ccm. der Lösung erforderten 5,05, 5,05, 5,0 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441, also Resorcin gefunden 0,051, berechnet 0,0526 Grm.

Ferner wurden, um den Einfluss der das unreine Resorcin begleitenden Substanzen kennen zu lernen,

III. ungereinigtes Resorcin (Fabrikproduct) von braunem Ansehen, mit Chloroform gewaschen, getrocknet und 0,4515 Grm. davon in concentrirter Chlornatriumlösung zu 100 Ccm. gelöst; 10 Ccm. hiervon gebrauchten

4,30
4,30
4,40,

im Durchschnitt 4,33 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441; also enthielten 0,4515 Grm. jenes Resorcins 0,4393 Grm. reinen Productes oder 97,30 %.

IV. 0,6305 Grm. desselben Resorcins, gleichfalls mit Chloroform gewaschen und ganz trocken, wurden direct zu 100 Ccm. in Wasser gelöst. 10 Ccm. dieser Lösung erforderten

6,1
6,1
6,1

Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441; 0,6305 Grm. unreinen Productes enthielten somit 0,616 Grm. reines Resorcin gleich 97,70 % oder (cfr. III) 0,4515 Grm. = 0,4411 Grm. reiner Substanz.

Die Reinigung mit Chlornatrium war somit unnöthig gewesen und es können die Rohproducte, sobald sie frei von Phenol und trocken sind, direct titrirt werden. Denn hätten die dem braunen Fabrikproduct anhaftenden Verunreinigungen merklich auf das zugefügte Bromwasser eingewirkt, so würde der Verbrauch an letzterem im IV. Versuche ein grösserer gewesen sein. In Versuch III aber erforderten

	0,4515 Grm.	43,3 Ccm.,
in IV:	0,6305 „	61,0 „
somit	0,4515 „	43,6 „

Dieser Mehrverbrauch beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung kaum.

Es geht aus den Versuchen III und IV ferner hervor, dass die Gegenwart von Chlornatrium die Einwirkung von Bromwasser in keiner Weise hindert, nur müssen, wie auch bei Abwesenheit desselben, die zu titrirenden Lösungen sehr verdünnt sein.

II. Mit Chlorkalklösung.

Da die eben besprochene Methode, besonders wenn man längere Zeit danach zu arbeiten hat, den Uebelstand hat, dass sie die Respirationsorgane sehr belästigt, so suchte ich nach einer anderen Methode der Resorcinbestimmung. Ich glaubte hierzu die bekannte Reaction auf Chlorkalk (violette Färbung) benutzen zu können, erhielt jedoch auf Zusatz von titrirter Chlorkalklösung zu bestimmten Mengen Resorcins und Rücktitrirung des überschüssigen Chlorkalks so ungenaue Resultate, dass ich davon absehen musste. Da ich vermuthete, dass der überschüssig zugesetzte Chlorkalk wieder zersetzend auf eine schon entstandene Chlorverbindung wirken möchte, so fügte ich nicht, wie vorher, nach beendigter Reaction Jodkalium hinzu, um das durch die hinzuzufügende Salzsäure frei werdende Chlor zu binden, sondern schon vor Zusatz des Chlorkalkes, und zwar unter gleichzeitiger Gegenwart freien Alkalis.

Die Operation ist somit folgende: Man löst das Resorcin unter Zusatz von etwas überschüssigem Alkali in ziemlich viel Wasser, fügt dann Jodkalium im Ueberschuss hinzu, d. h. mehr, als die nun hinzuzufügende Chlorkalklösung zersetzen würde. Durch Zusatz des letzteren färbt sich die Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Kalkhydrat, gelb bis braun (bei Mangel an freiem Alkali). Sobald überschüssiges Chlor vorhanden ist, fügt man vorsichtig unter Rühren Salzsäure hinzu, bis der ausgeschiedene Kalk wieder gelöst ist. Hat man hierbei möglichst alle Erwärmung vermieden durch

richtige Abmessung des Alkalizusatzes und gehörige Verdünnung, so erhält man eine weisse, flockige, voluminöse Fällung von Trijodresorcin, $C_6HJ_3(OH)_2$.

Ich habe hiervon eine grössere Quantität dargestellt indem ich auf 1 Mol. Resorcin 7—8 Mol. Jodkalium anwandte, die Lösung alkalisch machte, stark verdünnte, die berechnete Menge Chlorkalklösung hinzufliessen liess und nun vorsichtig mit Salzsäure zersetzte. Das Trijodresorcin fiel sofort rein weiss nieder. Es wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, sowie schliesslich durch Ausfällen mit Wasser aus concentrirter alkoholischer Lösung gereinigt, und der sehr schwach gefärbte Körper, bei 120°—130° und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet, analysirt, indem nach der Carius'schen Methode das Jod darin bestimmt wurde.

0,166 Grm. gaben 0,2375 Grm. AgJ = 77,29 %.
0,258 „ „ 0,3690 „ „ = 77,13 „ berechn. 78,07 %.

Die Differenz von 0,7 % ist wohl der nicht absoluten Unlöslichkeit des Jodsilbers in salpetersaures Silber haltenden salpetersauren Flüssigkeiten zuzuschreiben.

Der Schmelzpunkt war 145°; das sehr locker gebundene Jod wurde durch rothe rauchende Salpetersäure sofort abgeschieden. Concentrirte Alkalien wirken zersetzend, aus verdünnten fällt es nach Zusatz von Säuren unverändert wieder aus und kann so gereinigt werden. Aus concentrirten Alkalien wird es durch Säuren in derselben Form — als schwerer rosenrother Niederschlag — abgeschieden, wie es Michael und Norton[1]) durch Einwirkung von Chlorjod auf wässrige Resorcinlösung erhielten, und wie es entsteht, wenn man bei seiner Darstellung mit concentrirten oder nicht genügend alkalischen Lösungen arbeitet.

Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen überein, die ihm Michael und Norton zuschreiben.

Der Process der Jodübertragung scheint nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1752.

$$6\,CaO(Cl_2) + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 12\,HCl = 6\,HJ + 6\,CaCl_2 + 12\,KCl + 2\,C_6HJ_3(OH)_2 + 6\,H_2O.$$

So würde die Reaction erfolgen bei Anwendung neutralen Chlorkalkes. Da die Lösung desselben sich aber am Licht nach einiger Zeit unter Bildung von Sauerstoff und chloriger Säure partiell zersetzt[1]), so wird bei Anwendung solchen Chlorkalks ein schwer zu reinigendes, schmutzig rosenrothes Trijodresorcin erhalten. Die Gleichung könnte in einem solchen Falle etwa diese Form annehmen:

$$5\,CaOCl_2 + 2\,HClO_2 + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH) + 12\,HCl = 5\,CaCl_2 + 12\,KCl + 2\,C_6HJ_3(OH)_2 + 6\,H_2O + 2\,HCl + 6\,HJ + O_3.$$

Der dabei entstehende Sauerstoff im status nascens wirkt vermuthlich oxydirend auf das Resorcin, und dem Oxydationsproduct lagert sich das zugleich frei gewordene Jod bei.

Dass dem durch Anwendung partiell zersetzten Chlorkalkes dargestellten Trijodresorcin resp. dem beigemischten Oxydationsproduct Jod locker anhängt, geht daraus hervor, dass dasselbe bei 100° schon Jod verliert; durch unterschwefligsaures Natron ist jedoch dies angelagerte Jod nicht vollständig zu entfernen.

Auf die beschriebene Reaction, welche ich noch weiter zu studiren gedenke, habe ich nun eine Methode der titrimetrischen Resorcinbestimmung basirt. Man hat zu derselben eine frisch bereitete Lösung von trocknem Chlorkalk nöthig; ist dieselbe bereits älter und enthält in Folge dessen freie Säure, so setzt man der Resorcinlösung etwas Alkali zu, oder macht die Chlorkalklösung alkalisch und filtrirt. Den Gehalt der letzteren an wirksamem Chlor bestimmt man auf die übliche Weise mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Man lässt nun zu der mit der genügenden Menge KJ und Alkali versetzten, sehr verdünnten Resorcinlösung Chlorkalk im geringen Ueberschuss fliessen; dann fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu, und lässt nun rasch unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung dazu-

---

[1]) Kerl und Stohmann, techn. Chemie Bd. 2, 77.

laufen. Mit Jodjodkalium wird der Ueberschuss des letzteren nach Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich ein rosarother bis weisser flockiger Niederschlag von Trijodresorcin ab. — Sämmtliche Lösungen müssen stark verdünnt sein.

Im Folgenden theile ich einige Belege mit: Die Chlorkalklösung enthielt im Ccm. 0,010255 wirksames Chlor.

I. Es wurden 0,289 Grm. reines Resorcin in 100 Ccm. Wasser gelöst; 10 Ccm. hiervon erforderten

5,57 Ccm. Chlorkalklösung
5,60 „ „

Da nach obiger Gleichung auf 1 Molekül Resorcin 6 Atome Chlor in Wirkung treten, so entspricht die in 5,58 Ccm. Chlorkalklösung enthaltene Menge Chlor von 0,057243 Grm. $= \frac{0{,}057243 \cdot 110}{6 \cdot 35{,}5} = 0{,}0295$ Grm. Resorcin, während 0,0289 Grm. berechnet waren.

II. 0,220 Grm. Resorcin auf 100 Ccm. gelöst, erforderten für je 10 Ccm.

3,87 Ccm.
3,90 „
4,00 „
4,00 „
4,10 „
3,90 „

23,77 Ccm.,

im Durchschnitt 3,96 Ccm. Chlorlösung von obigem Titer = 0,0217 Grm. Resorcin, berechnet 0,022 Grm.

III. 1,664 Grm. Resorcin wurden auf 100 Ccm. gelöst. Hiervon erforderten

5 Ccm. 13,1 Ccm. Chlorwasser,
5 „ 13,3 „ „
5 „ 13,0 „ „
7 „ 18,5 „ „

im Durchschnitt 5 Ccm. 13,15 Ccm. Chlorkalklösung vom Titer 0,01215 Grm. Cl. Diese entsprechen 0,08251 Grm. Resorcin, berechnet 0,0832 Grm.

Man sieht, wie bei Anwendung grösserer Quantitäten Resorcin die Genauigkeit der Bestimmung wächst.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Entschwefelung von Rhodanguanidin;

von

Dr. **Siegmund Byk.**

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, durch Entschwefelung von Rhodanguanidin ein Cyanguanidin zu gewinnen.

Reines Cyanguanidin oder eine Verbindung desselben ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Eben so wenig sind substituirte Cyanguanidine bekannt.

Die gewöhnlich unter dem Namen von Cyanguanidinen angeführten Körper sind keine eigentlichen Cyanguanidine, d. h. kein Guanidin, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein Atom Cyan ersetzt ist, man versteht hierunter vielmehr Körper, welche durch Anlagerung von zwei Cyanatomen an das Guanidin entstanden sind. Solcher Verbindungen sind mehrere dargestellt worden.

A. W. Hofmann[1]) fand im Jahre 1845, dass eine alkoholische Lösung von Diphenylguanidin reichliche Mengen von Cyangas absorbirt. Aus der Lösung scheiden sich gelbliche Krystalle aus, welche die Zusammensetzung eines Dicyandiphenylguanidins: $CN_3H_3(C_6H_5)_2 . 2\,CN$ haben.

Im Verlaufe einer späteren Untersuchung beobachtete derselbe[2]), dass sich beim Einleiten von Cyangas in Anilin neben Cyananilin eine röthliche krystallinische Masse abschied, die umkrystallisirt morgenrothe, violett schillernde Prismen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{17}N_5$ darstellte, was einem Dicyantriphenylguanidin: $CN_3H_2(C_6H_5)_3 . 2\,CN$ gleichkommt. Eine isomere Verbindung stellte er durch directe Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Triphenylguanidinlösung dar.[3]) Letzteren Körper erhielt auch Land-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **67**, 159.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 763.
[3]) Das. **3**, 764.

grebe[1]) durch Vermischen einer Lösung von Dicyandiphenylguanidin mit salzsaurem Anilin, welcher Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$\underbrace{CN_3H_3(C_6H_5)_2 . 2\,CN}_{\text{Dicyandiphenylguanidin}} + C_6H_5NH_2 . HCl = \underbrace{CN_3H_2(C_6H_5)_3 . 2\,CN}_{\text{Dicyantriphenylguanidin.}} + NH_4Cl.$$

Derselbe[2]) liess Cyangas von einer abgekühlten, ätherischen Lösung von Ditolylguanidin absorbiren und bekam auf diese Weise Dicyanditolylguanidin: $CN_3H_3(C_7H_7)_2 . 2CN$.

Ein Cyanguanidin von der Zusammensetzung $CN_3H_5 . 2CN$ ist nicht bekannt und macht Hofmann[3]) darauf aufmerksam, dass eine Umlagerung von Cyan nur dann stattfindet, wenn Anilin resp. dessen Homologen in der Verbindung enthalten sind, in der sie dann ebenso auf das Cyan wirken, wie im freien Zustande.

Ebenso wenig, wie die wahren Cyansubstitutionsderivate, scheinen die cyanwasserstoffsauren und cyansauren Verbindungen des Guanidins zu existiren. Delitsch[4]) hoffte durch die Darstellung von cyansaurem Guanidin den Guanidinharnstoff zu gewinnen, allein bislang ist nichts hierüber veröffentlicht worden, und darf man wohl annehmen, dass auch die Darstellung von cyansaurem Guanidin auf Schwierigkeiten stösst.

Da ein Cyanguanidin bislang nicht bekannt ist, so schien es mir doppelt wünschenswerth, die Darstellung eines solchen zu versuchen. Ich ging hierbei, wie ich bereits Eingangs erwähnte, von der so leicht in grösseren Mengen darstellbaren Rhodanwasserstoffverbindung des Guanidins aus.

Gelingt es, das Schwefelatom im Rhodanguanidin durch ein Metalloxyd zu eliminiren, so kann ein Cyanguanidin sich nach folgendem Vorgang bilden:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1587.
[2]) Das. **10**, 1593.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **67**, 159.
[4]) Dies. Journ. [2] **9**, 6.

$$\underbrace{CNSH.CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin}} + MO = \underbrace{C_2N_4H_4}_{\text{Cyanguanidin.}} + MS + H_2O.$$

Es lag diesen Versuchen eine Betrachtung Volhard's[1]) zu Grunde, welcher gelegentlich einer Untersuchung über das Melam darlegt, dass direct aus dem Rhodanguanidin durch Austritt von Schwefelwasserstoff ein Körper von der Zusammensetzung des Dicyandiamids: $C_2N_4H_4$ entstehen könne, der sich dann weiter in Melamin $C_3N_6H_6$ umlagere.

Meine Versuche haben sämmtlich ein negatives Resultat ergeben. Weder in alkoholischer, noch in wässriger Lösung, noch mit schmelzendem Rhodanguanidin gelang es mir, eine Entschwefelung im angestrebten Sinne zu erzielen. Ich stiess hierbei indess auf eine Menge von Erscheinungen, die für die Kenntniss der Guanidin- und Melaminverbindungen nicht ohne Interesse sind, und die ich hier ausführlicher darlegen werde.

I.

Verhalten des Rhodanguanidins in Lösung.

a. Alkoholische Lösung.

Gelbes Quecksilberoxyd wirkt auf eine alkoholische Rhodanguanidinlösung fast gar nicht entschwefelnd ein.

Bei einem Versuche wurden 20 Grm. Rhodanguanidin in starkem Alkohol gelöst und mit 40 Grm. Quecksilberoxyd am aufsteigenden Kühler erhitzt. Partiell trat die Bildung von Schwefelquecksilber ein, es entwich Ammoniak und der Inhalt des Kolbens roch stark nach Blausäure. Nach eintägigem Erhitzen wurde der Rückstand vom Quecksilberoxyd getrennt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es schossen Krystalle an, die sich durch ihr Aussehen, sowie durch ihre Analyse, als nahezu reines Rhodanguanidin erwiesen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 9, 28.

0,096 Grm. Substanz lieferten 39,5 Ccm. N-Gas bei 10° und 742 Mm. Barom., entsprechend 0,0461709 N-Gas = 48,09 % N.
Rhodanguanidin enthält in 100 Theilen 47,45 % N.

Bleioxyd verhält sich ähnlich wie Quecksilberoxyd, nur dass die Einwirkung schwächer ist, weniger Ammoniak entweicht und keine Blausäure sich durch den Geruch bemerkbar macht.

Dieselben negativen Resultate erhielt ich auch beim Erhitzen der alkoholischen Rhodanguanidinlösung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd im geschlossenen Rohre. Eine Entschwefelung tritt nicht ein, nur wird stets ein Theil des Guanidins in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt.

b. Wässrige Lösung.

Etwa 30 Grm. Rhodanguanidin wurden in wenig Wasser gelöst und bei einer Temperatur von etwa 70° mit gelbem Quecksilberoxyd in kleinen Antheilen unter stetem Umrühren gemischt. Die erste Menge färbte sich rasch dunkel, die nächsten Portionen weniger schnell. In kochender Lösung wurde der Niederschlag heller und nahm eine graugrüne Färbung an, während Ammoniak fortging. Als das ganze zur Entschwefelung nöthige Quecksilberoxyd hinzugefügt war, wurde der Niederschlag ausgewaschen und das klare Filtrat eingedampft. Es blieben neben wenig Rhodanguanidin Spuren von Rhodanquecksilber zurück.

Der Niederschlag liess unter dem Vergrösserungsglase leicht erkennen, dass er aus einem dunklen, grauschwarzen Körper und viel überschüssigem Quecksilberoxyd bestand.

Um diesen Ueberschuss zu vermeiden, stellte ich einen Versuch in der Weise an, dass ich nur die Hälfte des zum Entschwefeln nöthigen Quecksilberoxyds hinzufügte und die Rhodanguanidinlösung minder concentrirt anwandte. Auch hier entwickelte sich, wie bei dem ersten Versuche, ziemlich viel Ammoniak, und ich erhielt ein dunkel grauschwarzes, schweres Pulver, das sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löste.

Einerseits nun, um festzustellen, ob der Niederschlag Schwefelquecksilber enthalte, andererseits, um ihm etwa

überschüssiges Quecksilberoxyd zu entziehen, wurde er mit verdünnten Säuren behandelt, zunächst mit Essigsäure. Der Niederschlag löste sich bis auf Spuren in der kochenden Säure und beim Erkalten gestand die Lösung zu einer Krystallmasse, die aus kleinen glänzenden Blättchen bestand. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,299 Grm. Substanz lieferten 0,12 Grm. CO_2 und 0,031 Grm. H_2O, entsprechend 0,03272 Grm. C und 0,00344 Grm. H, mithin 10,94% C und 1,15% H.

II. 0,2915 Grm. Substanz lieferten 0,126 Grm. CO_2, entsprechend 0,0344 Grm. C, mithin 11,80% C (die Wasserstoffbestimmung war durch Quecksilber, das in das Chlorcalciumrohr sublimirte, unbrauchbar geworden).

III. 0,50 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. N-Gas bei 10° und 749 Mm. Barom. = 4,40% N.

IV. 0,81 Grm. Substanz gaben 30 Ccm. N-Gas bei 9° und 748 Mm. Barom. = 4,38% N.

V. 1,006 Grm. Substanz in Wasser suspendirt uud mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferten 0,729 Grm. HgS, entsprechend 0,631 Grm. Hg = 62,70% Hg.

Berechnet man aus den gefundenen Werthen die stöchiometrische Zusammensetzung, so ergiebt sich, dass hier ein Molekül essigsaures Quecksilber sich mit einem Molekül Rhodanquecksilber zu einem Doppelsalze vereinigt hat. Die Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3COO \\ CNS \end{matrix}\right\} Hg$$

enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	36	11,35	10,94	11,80	—	—	—
H_3	3	0,94	1,15	—	—	—	—
N	14	4,41	—	—	4,40	4,38	—
S	32	10,09	—	—	—	—	—
O_2	32	10,09	—	—	—	—	—
Hg	200	63,09	—	—	—	—	62,70
	317						

Die Doppelverbindung ist weder in Alkohol, noch in Aether löslich. In trocknem Zustande ist sie bis 90° be-

ständig, über diese Temperatur hinaus erhitzt färbt sie sich gelb, vermuthlich unter Bildung eines basischen Salzes; dem gewöhnlichen essigsauren Quecksilber ähnelt sie insofern, als man auch ihre Lösung beim Eindampfen schwach sauer erhalten muss, um eine partielle Zersetzung zu vermeiden.

In der Lauge, aus der die beschriebene Doppelverbindung auskrystallisirt war, setzten sich beim Eindampfen Krystalle von Rhodanguanidin in Mengen ab.

Ich habe versucht, dieses Doppelsalz aus seinen Componenten darzustellen, und gelingt dies sehr leicht auf folgende Weise: Kocht man Quecksilberrhodanid, welches durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Rhodankalium erhalten ist, mit verdünnter Essigsäure, so bleibt es unverändert. Fügt man aber gelbes Quecksilberoxyd hinzu, so löst sich Alles zu einer klaren Flüssigkeit, und beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung aus, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der obigen identisch ist.

Jener Niederschlag also, welcher durch Quecksilberoxyd in wässriger Rhodanguanidinlösung entsteht, enthält kein Schwefelquecksilber, dieses hätte bei der Behandlung mit Essigsäure ungelöst zurückbleiben müssen; dagegen sind in ihm die Bestandtheile von Rhodanguanidin und Quecksilberrhodanid vorhanden.

Der Niederschlag wurde, um weiteren Aufschluss über seine Zusammensetzung zu erhalten, mit concentrirter Salzsäure behandelt. In kochender Säure löst er sich ziemlich leicht, bis auf einen geringen Rückstand eines weissen Pulvers, und aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung aus, welche in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt. Sie wurde umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Ihre Analyse ergab Folgendes:

I. 0,4165 Grm. Substanz lieferten 0,031 Grm. CO_2 und 0,038 Grm H_2O, entsprechend 0,00845 Grm. C und 0,00422 Grm. H, mithin 2,03 % C und 1,01 % H.

II. 0,548 Grm. Substanz lieferten 0,042 Grm. CO_2 und 0,056 Grm. H_2O, entsprechend 0,011454 Grm. C und 0,00622 Grm. H, mithin 2,08 % C und 1,13 % H.

III. 0,391 Grm. Substanz lieferten 21 Ccm. N-Gas bei 5° und 759 Mm. Barom., entsprechend 6,56 % N.

IV. 1,0425 Grm. Substanz lieferten 60 Ccm. N-Gas bei 6° und 758 Mm. Barom., entsprechend 6,99 % N

V. Aus 0,8215 Grm. Substanz wurden erhalten 0,9213 Grm. AgCl, entsprechend 0,22796 Grm. Cl = 27,74 % Cl.

VI. 0,534 Grm. Substanz gaben bei der Bestimmung nach Kolbe 0,3305 Grm. Hg = 61,89 % Hg.

Die erhaltenen Werthe führen zu der Zusammensetzung: $CH_6N_3Cl_5Hg_2$, dieser Körper enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	12	1,88	2,03	2,08	—	—	—	—
H_6	6	0,94	1,01	1,13	—	—	—	—
N_3	42	6,58	—	—	6,56	6,99	—	—
Cl_5	177,5	27,84	—	—	—	—	27,74	—
Hg_2	400	62,74	—	—	—	—	—	61,89
	637,5							

Das analysirte Salz ist eine Doppelverbindung aus einem Molekül salzsaurem Guanidin und zwei Molekülen Quecksilberchlorid bestehend, und hat daher die Zusammensetzung:

$$2(HgCl_2).CN_3H_5.HCl.$$

Es lässt sich leicht, wie schon oben erwähnt, aus Wasser umkrystallisiren, ist in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Wie die früher beschriebene Essigsäure-Rhodanquecksilberverbindung, färbt es sich bei Temperaturen über 100° gelb unter Verlust von Salzsäure.

Dass der Verbindung obige Zusammensetzung auch wirklich zukommt, wurde wie folgt erwiesen. Ein Theil des reinen Salzes wurde in heissem Wasser gelöst, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit war alles Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt, und nach dem Eindampfen der abfiltrirten klaren Lösung blieb eine krystallinische, hygroskopische, weisse Masse zurück. Dieselbe wurde, um die Salzsäure zu entfernen, nochmals umkrystallisirt und die Lösung des reinen Körpers mit Platinchlorid versetzt. Es schieden sich beim Eindampfen die für das salzsaure Guanidin so charakteristischen gelben Nadeln des Platindoppel-

salzes aus.[1]) Zum Ueberfluss wurde noch eine Platinbestimmung derselben gemacht.

0,1876 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,07 Grm. Pt = 37,31 % Pt. Berechnet 37,27 % Pt.

Alle Versuche, die obige Verbindung auf anderem Wege darzustellen, ergaben ein negatives Resultat. Weder beim Vermischen von Lösungen, in dem durch die Formeln angegebenen Verhältnisse, noch bei dem Ueberschusse eines der beiden Bestandtheile konnte ich diese Verbindung erhalten. Die Bildung gelingt auch auf angegebenem Wege nur dann, wenn möglichst concentrirte Salzsäure angewendet wird.

Beiläufig mag hier noch erwähnt werden, dass eine Verbindung eines Guanidins mit Quecksilberchlorid auch von Forster[2]) dargestellt worden ist. Derselbe erhielt durch Behandlung von Allyläthylsulfoharnstoff mit phenylirtem Präcipitat den Körper:

$$CN_3H_2\begin{cases}C_3H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{cases}.HgCl_2.$$

Nach dem angegebenen Verhalten gegen Essigsäure und Salzsäure versuchte ich die Zusammensetzung des ursprünglichen Niederschlages durch eine Formel auszudrücken.

Es lag hierbei nahe, an die Untersuchungen Fleischer's[3]) zu denken, der bekanntlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässrige Rhodanammoniumlösung eine Anzahl schön krystallisirender Verbindungen erhalten hat, welche die Elemente der Rhodanwasserstoffsäure, des Ammoniaks und des Quecksilbers enthalten. Die eine derselben ist ein Doppelsalz von Rhodanquecksilber und Rhodanammonium. Man könnte also annehmen, dass das Guanidin bei der Bildung unserer Verbindung dieselbe Rolle spiele, wie das Ammonium des Rhodanammoniums. Allein dies ist nicht der Fall. Das Guanidin, sobald es der ihm Beständigkeit ver-

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **118**, 160.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 296.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 230.

leihenden Säure beraubt ist, vermag sich einem Metalloxyd gegenüber nicht zu behaupten und zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak.

Den Vorgang glaube ich vielmehr so erklären zu müssen: Auf drei Moleküle Rhodanguanidin wirken zwei Moleküle Quecksilberoxyd dergestalt ein, dass eins der letzteren unter Wasseraustritt sich mit zwei Molekülen der einbasischen Rhodanwasserstoffsäure zu Quecksilberrhodanid vereinigt, während das seiner Säure beraubte Guanidin unter Aufnahme von vier Molekülen Wasser sich in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Das restirende dritte Molekül Rhodanguanidin bildet mit dem zweiten Molekül Quecksilberoxyd und dem Quecksilberrhodanid ein Additionsproduct, und dieses ist die beschriebene ursprüngliche Verbindung. Der Vorgang lässt sich etwa durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{3\,(CNSH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Rhodanguanidin}} + 2\,HgO + 4\,H_2O$$

$$= \underbrace{(CNS)_2Hg\,.\,CNSH\,.\,CN_3H_5\,.\,HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung.}} + 6\,NH_3 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Die Verbindung in einem zur Analyse tauglichen Zustande zu erhalten, gelingt nicht. Das angewandte Quecksilberoxyd tritt nie völlig in Action, stets bleiben Körnchen unzersetzter Substanz zurück, die dann das Resultat der Analyse beeinträchtigen.

Essigsäure wirkt nun in der Weise auf die ursprüngliche Verbindung ein, dass sie vorerst das freie Quecksilberoxyd bindet und sodann mit dem Quecksilberrhodanid das S. 332 beschriebene Doppelsalz bildet, während Rhodanguanidin in Lösung bleibt:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg\,.\,CNSH\,.\,CN_3H_5\,.\,HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung}} + 2\,CH_3COOH$$

$$= \underbrace{2\left(\begin{matrix}CH_3COO\\CNS\end{matrix}\right\}Hg\right)}_{\text{Doppelverbindung}} + \underbrace{CNSH\,.\,CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin.}} + H_2O.$$

Die stärkere Salzsäure dagegen vermag die Rhodan-

wasserstoffsäure aus ihren Verbindungen zu verdrängen. Lässt man an Stelle der Rhodanwasserstoffsäure die Salzsäure treten, während das freie Quecksilberoxyd ebenfalls in Quecksilberchlorid sich verwandelt, so resultirt die S. 333 beschriebene Doppelverbindung von einem Molekül salzsauren Guanidins und zwei Molekülen Quecksilberchlorid:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg.CNSH.CN_3H_5.HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung}} + 5\,HCl$$

$$= \underbrace{2\,(HgCl_2).HCl.CN_3H_5}_{\text{Doppelsalz.}} + 3\,CNSH.$$

Die Rhodanwasserstoffsäure zersetzt sich natürlich sogleich weiter in Persulfocyansäure und Blausäure.

Suspendirt man endlich die ursprüngliche Verbindung in Wasser oder Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich bald alles Quecksilber als Schwefelquecksilber aus, und die filtrirte Lösung lässt beim Eindampfen Rhodanguanidin zurück:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg.CNSH.CN_3H_5.HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung}} + 2\,H_2S$$

$$= 2\,HgS + \underbrace{CNSH.CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin.}} + 2\,CNSH + H_2O.$$

Es erübrigt noch, kurz das Verhalten jenes Niederschlages gegen einige andere Säuren und gegen Alkalien zu erwähnen.

Behandelt man jene ursprüngliche Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, so geht sie in ein in Wasser fast unlösliches weisses, krystallinisches Pulver über, welches in Folge dieser Unlöslichkeit nicht rein dargestellt werden kann. Es enthält die Elemente der Schwefelsäure, welche durch Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure entstanden ist, ferner Kohlenstoff, Stickstoff und Quecksilber.

Schwefelsäure wirkt ebenfalls unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber ein.

Wässrige Alkalien entwickeln in der Wärme aus der Verbindung Ammoniak. Das Quecksilber geht dabei als

Schwefelmetall in Lösung und kann durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden. In gleicher Weise wirken schmelzende Alkalien. Die Schmelze erstarrt zu einer orangefarbenen Masse, die, in Wasser gelöst, beim Eindampfen sich von ausscheidendem Schwefelquecksilber trübt.

Ich will hier vorläufig noch erwähnen, dass man durch Eintragen von Bleioxyd in wässrige Rhodanguanidinlösung eine ähnlich aussehende Verbindung erhält, wie durch Quecksilberoxyd. Auch diese löst sich in Essigsäure und Salzsäure, und habe ich aus den Lösungen dieser Säuren krystallisirende Rückstände erhalten, die neben Blei auch Stickstoff enthielten. Bislang habe ich keine Methode der Reindarstellung dieser Verbindungen gefunden, beabsichtige sie aber zum Gegenstande einer späteren Untersuchung zu machen.

II.

Verhalten von schmelzendem Rhodanguanidin.

In ganz anderer Weise verhält sich das schmelzende Rhodanguanidin gegen Metalle und Metalloxyde. Es tritt hier zum Theil eine wirkliche Entschwefelung ein, unter Bildung von Schwefelmetall, allein die sich bildenden intermediären Producte vermögen sich bei der hohen Temperatur der Schmelze nicht zu erhalten und werden unter Abgabe von Ammoniak in einen Körper verwandelt, der in naher Beziehung zu jenen Verbindungen steht, die schon Liebig durch die trockne Destillation des Rhodanammoniums erhalten hat: zu dem Melam und dessen Derivaten.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass ich in reines, bei etwa 118° bis 120° schmelzendes Rhodanguanidin die zur völligen Entschwefelung nöthige Menge Bleioxyd allmählich unter Umrühren eintrug. Sofort schied sich Schwefelblei aus, während Ammoniak in Strömen entwich. Ich vermochte nicht das ganze Bleioxyd hinzuzusetzen, da die Schmelze in Folge des sich ausscheidenden Schwefelbleies immer dickflüssiger wurde und die Temperatur ziemlich hoch stieg, etwa bis 180°, so dass ich völlige Zersetzung

befürchten musste. Die erkaltete Masse hatte ein graphitartiges, grauschwarz glänzendes Aussehen und zeigte keinerlei krystallinische Structur. Sie wurde gepulvert, mit kochendem Wasser ausgezogen und etwas auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten schieden sich grosse Mengen von Rhodanblei in weissen Flocken aus. Die hiervon abfiltrirte Lösung enthielt kein Blei mehr, gab aber mit Eisenchlorid eine starke Rhodanreaction. Sie wurde bis zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, der schwach nach Ammoniak roch und ein Gemenge von Rhodanguanidin mit einem anderen Körper war. Ich vermochte beide durch öfteres Auswaschen mit kaltem Alkohol zu trennen, das Rhodanguanidin ging in Lösung, während auf dem Filter eine weisse Masse zurückblieb, die sich leicht trocknen liess und getrocknet ein weisses, stäubendes Pulver darstellte, welches unter dem Mikroskope als aus kleinen Nadeln bestehend erschien. Es enthält keinen Schwefel, aber die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Ich löste das Pulver nochmals in Wasser auf, wobei ein kleiner Theil ungelöst zurückblieb, und stellte es rein zur Analyse dar. Wegen der geringen Menge der erhaltenen Substanz konnte ich nur kleine Mengen dazu verwenden.

I. 0,0585 Grm. Substanz lieferten 0,06 Grm. CO_2 und 0,028 Grm. H_2O, entsprechend 0,0164 Grm. C und 0,00311 Grm. H, mithin 27,96 % C und 5,31 % H.

II. 0,059 Grm. Substanz gaben 29,5 Ccm. N-Gas bei 8° und 748 Mm. Barom., entsprechend 0,035066 Ccm. N-Gas = 59,43 % N.

III. 0,062 Grm. Substanz gaben 30,5 Ccm. N-Gas bei 9° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,036397 Ccm. N-Gas = 58,71 % N.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:

$$C_5 N_9 H_{11} O.$$

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_5	60	28,16	27,96	—	—
H_{11}	11	5,16	5,31	—	—
N_9	126	59,10	—	59,43	58,71
O	16	7,51	—	—	—
	213				

Diese Formel habe ich bereits in meiner früheren vorläufigen Mittheilung angegeben.[1])

Nach obigem Verfahren erhielt ich nur sehr geringe Ausbeute. Ich fand, dass dieselbe wesentlich besser wird, wenn man statt Bleioxyd metallisches Blei in fein vertheiltem Zustande anwendet. Man kann solches leicht auf galvanischem Wege erhalten, jedoch oxydirt sich das so erhaltene Blei beim Trocknen. Es empfiehlt sich daher Bleioxyd bei gelinder Hitze mittelst Wasserstoff zu reduciren. Ferner sind nie mehr als 30—40 Grm. Rhodanguanidin auf einmal zu verarbeiten. Auf diese Weise beträgt die Ausbeute 5 bis 6 % des angewandten Rhodanguanidins.

Als ich mir eine etwas grössere Menge dieses Körpers dargestellt hatte, analysirte ich denselben nochmals. Bei einer Quantität, die ich stundenlang im Drechsel'schen Extractionsapparat mit Alkohol behandelt hatte, bekam ich folgende Werthe:

I. 0,2235 Grm. Substanz gaben 0,2232 Grm. CO_2 und 0,0924 Grm. H_2O, entsprechend 0,06073 Grm. C und 0,010289 Grm. H, mithin 27,24 % C und 4,63 % H.

II. 0,4105 Grm. Substanz gaben 0,4079 Grm. CO_2 und 0,175 Grm. H_2O, entsprechend 0,111245 Grm. C und 0,01944 Grm. H, mithin 27,03 % C und 4,74 % H.

III. 0,0995 Grm. Substanz lieferten 51,5 Ccm. N-Gas bei 17° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,05929195 Ccm. N-Gas = 59,49 % N.

IV. 0,1381 Grm. Substanz lieferten 71,5 Ccm. N-Gas bei 19° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,0815386 Ccm. N-Gas = 59,04 % N.

Diese Werthe führen zu folgender Formel:

$$C_7 N_{13} H_{15} O.$$

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_7	84	27,36	27,24	27,03	—	—
N_{13}	182	59,28	—	—	59,49	59,04
H_{15}	15	4,89	4,63	4,74	—	—
O	16	8,47	—	—	—	—
	307					

Mithin ist die Zusammensetzung, wie ich sie in der vorläufigen Mittheilung angab, ungenau, was auf die geringe

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 174.

Menge Substanz, die ich für die Kohlenstoffbestimmung zu verwenden hatte, zurückzuführen ist.

Der Körper, den ich aus später anzuführenden Gründen vorläufig Cyanmelamidin nennen will, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und erstarrt, bis zu einem gewissen Grade eingedampft, beim Abkühlen zu einer gallertartigen, durchscheinenden Masse, die sich beim Erwärmen wieder klar löst, und schliesslich in kleinen krystallinischen Krusten und Aggregaten abscheidet.

Beim Erhitzen im Reagensgläschen, sowie zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbad, bleibt die Substanz unverändert. Bei etwa 250° beginnt der kältere Theil des Glases sich mit einem weissen Anflug zu bedecken, der sich unter dem Mikroskop als ein krystallinisches Sublimat erweist. Zu gleicher Zeit tritt partielle Zersetzung der Substanz unter Dunkelwerden derselben ein, so dass ich bei den geringen Mengen, die ich verwenden konnte, nicht zu entscheiden vermochte, ob jenes Sublimat der ursprüngliche Körper oder ein Zersetzungsproduct desselben sei. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigt sich die Verbindung völlig unter Ausstossen eines nach Ammoniak riechenden weissen Nebels.

Ob ich nun in diesem Körper ein chemisch völlig homogenes Product unter den Händen hatte oder ein constantes Gemenge verschiedener Verbindungen, vermochte ich bei dem Fehlen einer charakteristischen Krystallisationsform, sowie eines Schmelzpunktes nicht festzustellen. Sogar das gallertartige Erstarren giebt kein Kriterium hierfür ab, da ich solchen Vorgang auch an mit höheren Zersetzungsproducten verunreinigten Rhodanguanidinlösungen beobachtete.

Indess weist der Umstand, dass sich stets dieselben Körper bei der Behandlung mit Säuren und Oxydationsmitteln bilden, darauf hin, dass ich eine chemisch einheitliche Verbindung in Händen hatte.

Ich habe das Cyanmelamidin zuerst mit einem Oxydationsmittel behandelt, und zwar mit übermangansaurem Kali.

Zu einer heissen Lösung von Cyanmelamidin wurde allmählich eine Lösung von übermangansaurem Kali durch einen Tropftrichter einfliessen gelassen. Sofort schied sich Mangansuperoxyd aus, während der Geruch nach Blausäure sich bemerkbar machte. Als die Lösung die Farbe des übermangansauren Kali anzunehmen begann, setzte ich mit Eintropfen aus, zerstörte das überschüssige übermangansaure Kali durch Zusatz von etwas Alkohol und filtrirte. Aus der eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten prachtvolle, schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die sich zu Büscheln vereinigt hatten. Die gelbliche Farbe verlor sich beim Wiederauflösen in Wasser, allein die Verbindung krystallisirte stets gefärbt aus. Ihre Analyse ergab:

I. 0,2225 Grm. Substanz lieferten 0,234 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O, entsprechend 0,06382 Grm. C und 0,01172 Grm. H, mithin 28,68 % C und 5,26 % H.

II. 0,138 Grm. Substanz gaben 0,144 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O, entsprechend 0,0395 Grm. C und 0,006778 Grm. H, mithin 28,62 % C und 4,91 % H.

III. 0,2035 Grm. Substanz lieferten 112,5 Ccm. N-Gas bei 17° und 746 Mm. Barom., entsprechend 0,013575 N-Gas = 66,70 % N.

Hieraus berechnet sich die einem Cyanamid zukommende Zusammensetzung:

$$CN_2H_2.$$

Dieses enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C	12	28,57	28,68	28,62	—
N_2	24	66,67	—	—	66,70
H_2	2	4,72	5,26	4,91	—
	42				

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in heissem Wasser, sehr wenig in heissem Alkohol und gar nicht in Aether. Beim Erhitzen im Reagensrohr verknistert es, während es in Gestalt weisser Dämpfe sublimirt, ganz wie es Drechsel[1]) vom Melamin beschreibt. Ich stellte zur

[1]) Dies. Journ. [2] **13**, 332.

Constatirung des Moleculargewichts zwei Verbindungen dar: die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und das schwefelsaure Salz.

Zu einer Lösung der Verbindung $(CN_2H_2)_x$ wurde salpetersaure Silberlösung hinzugefügt, so lange noch eine Fällung entstand. Diese wurde abfiltrirt, ausgewaschen und einige Tage unter möglichster Abhaltung des Lichtes getrocknet. Die Analyse ergab:

I. 0,2918 Grm. Substanz lieferten 0,1314 Grm. CO_2 und 0,0618 Grm. H_2O, entsprechend 0,035818 Grm. C und 0,006875 Grm. H, mithin 12,27 % C und 2,35 % H.

II. 0,2302 Grm. Substanz gaben 63,5 Ccm. N-Gas bei 13° und 757 Mm. Barom., entsprechend 0,07474585 Ccm. N-Gas = 32,35 % N.

III. 0,188 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0691 Grm. Ag = 36,75 % Ag.

Diese Werthe führen zur Zusammensetzung:

$$C_3N_7H_6O_3Ag = C_3N_6H_6 . AgNO_3.$$

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_3	36	12,16	12,27	—	—
N_7	98	33,01	—	32,35	—
H_6	6	2,03	2,35	—	—
O_3	48	16,32	—	—	—
Ag	108	36,48	—	—	36,75
	296				

Diese Verbindung löst sich in kochendem Wasser und in Ammoniak. Beim Erhitzen auf 100° färbt sie sich in Folge sich ausscheidenden Silbers dunkler.

Bei einem anderen Versuche wurde zu einer mässig warmen Lösung von $(CN_2H_2)_x$ Schwefelsäure hinzugefügt. Sogleich fiel das schwefelsaure Salz in voluminösen, weissen Nädelchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann bei 130° bis 140° getrocknet wurden.

I. 0,2375 Grm. Substanz lieferten 0,1761 Grm. CO_2 und 0,0793 Grm. H_2O, entsprechend 0,04803 Grm. C und 0,008867 Grm. H, mithin 20,22 % C und 3,73 % H.

II. 0,0895 Grm. Substanz gaben 32,5 Ccm. N-Gas bei 12° und 755 Mm. Barom., entsprechend 0,041816 Ccm. N-Gas = 46,77 % N.

III. 0,143 Grm. Substanz gaben 0,0898 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,012333 Grm. S = 8,62 % S.

IV. 0,367 Grm. Substanz auf 180° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme stattfand, verlor 0,0093 Grm. H_2O, mithin 2,54 % H_2O.

Das Salz hat also die Zusammensetzung:

$$(C_3N_6H_6)_2H_2SO_4 + {}^1/_2\,aq.$$

Dieselbe enthält:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_6	72	20,05	20,22	—	—	—
N_{12}	168	46,79	—	46,77	—	—
H_{14}	14	4,17	3,73	—	—	—
S	32	8,91	—	—	8,62	—
O_4	64	17,57	—	—	—	—
$^1/_2$ aq	9	2,51	—	—	—	2,54
	359					

Ein Theil des analysirten Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat behandelt und schliesslich zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet. Aus dem klaren Filtrat schieden sich beim Eindampfen dieselbeu charakteristischen Krystalle der Verbindung $(CN_2H_2)_x$ aus, so dass ich in der That die schwefelsaure Verbindung dieses Körpers unter den Händen hatte.

Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen:

$$C_3N_6H_6.AgNO_3 \text{ und } (C_3N_6H_6)_2.H_2SO_4$$

weist darauf hin, dass das Moleculargewicht von CN_2H_2 zu verdreifachen ist, d. h. es besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Melamin.

Damit stimmt auch das chemische Verhalten überein, nur scheint die Krystallform eine wesentlich andere zu sein, als dem Melamin zugeschrieben wird.[1])

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, stellte ich Melamin nach der Liebig-Claus'schen Vorschrift[2]) durch Behandeln von rohem Melam mit Kalilauge dar. Ich erhielt dasselbe in der gewöhnlich beschriebenen Form, als kleine rhombische Octaëder. Hierauf sublimirte ich das auf gewöhnlichem

---

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **10,** 18.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **179,** 121.

Wege erhaltene, sowie das von mir dargestellte im Wasserstoffstrom, was bei einiger Vorsicht leicht gelingt. Beide Verbindungen sublimiren unter den gleichen Erscheinungen des Knisterns und mit Hinterlassung eines gelblichen Rückstandes. An den kühleren Theilen des Rohres setzen sich beide Verbindungen in Gestalt eines weissen Anfluges oder kleiner glänzender Kryställchen ab, welch' letztere nach der mikroskopischen Untersuchung, welche Herr Prof. Zirkel die Güte hatte vorzunehmen, sich auch als krystallographisch völlig identisch herausstellten.

Hiernach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass ich in der That Melamin vor mir hatte, und dass jene Verbindung: $C_3N_6H_6.AgNO_3$ identisch mit jenem bereits von Liebig beschriebenen Körper ist.

Erwärmt man das Cyanmelamidin auf dem Wasserbade anhaltend mit Salzsäure, bis Alles gelöst ist, so krystallisirt in kleinen weissen Nadeln die salzsaure Verbindung des Melamins heraus. Besonders schön erhält man sie, wenn man eine concentrirte Melaminlösung mit einer starken Eisenchloridlösung vermischt und die Lösung stehen lässt. Nach etwa 24 Stunden scheidet sich das Salz in prachtvoll glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln am Boden des Gefässes ab. Dieselben lassen sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol leicht vom anhängenden Eisenchlorid trennen. Ich habe beide, bei 100° getrocknete Salze analysirt und stelle die Analysen zusammen:

A. Aus Salzsäure:

I. 0,1305 Grm. Substanz lieferten 0,102 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O, entsprechend 0,027818 Grm. C und 0,0073 Grm. H, mithin 21,31 % C und 5,51 % H.

II. 0,078 Grm. Substanz gaben 32 Ccm. N-Gas bei 11° und 753 Mm. Barom., entsprechend 0,0378003 Ccm. N-Gas = 48,59 % N.

III. 0,1225 Grm. Substanz gaben 0,1013 Grm. AgCl, entsprechend 0,250602 Grm. Cl = 20,45 % Cl.

IV. 0,157 Grm. Substanz gaben 0,1328 Grm. AgCl, entsprechend 0,03285 Grm. Cl = 20,90 % Cl.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **10**, 23.

B. Aus Eisenchlorid.

I. 0,1809 Grm. Substanz gaben 0,1403 Grm. CO_2 und 0,084 Grm. H_2O, entsprechend 0,038263 Grm. C und 0,00933 Grm. H, mithin 21,14 % C und 5,16 % H.

II. 0,037 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N-Gas bei 11° und 746 Mm. Barom., entsprechend 0,0181789 Grm. N-Gas = 49,13 % N.

III. 0,2125 Grm. Substanz gaben 0,1756 Grm. AgCl, entsprechend 0,43441 Grm. Cl = 20,44 % Cl.

Die Zahlen beider Analysen führen zu der Formel:

$$C_3N_6H_6.HCl + {}^1/_2\,aq \text{ oder}$$
$$2\,(C_3N_6H_6.HCl) + H_2O;$$

in 100 Theilen dieser Verbindung sind enthalten:

	Berechnet.		Gefunden.						
			I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.
C_6	72	20,99	21,31	—	—	—	21,14	—	—
N_{12}	168	48,97	—	48,59	—	—	—	49,13	—
H_{16}	16	4,78	5,51	—	—	—	5,16	—	—
Cl_2	71	20,69	—	—	20,45	20,90	—	—	20,44
O	16	4,57	—	—	—	—	—	—	—
	343								

Eine Wasserbestimmung misslang, weil, lange bevor alles Wasser ausgetrieben, die Substanz zu sublimiren anfängt, und die Bestimmung daher zu hoch ausfällt.

Anders wie gegen Schwefelsäure und Salzsäure ist das Verhalten des Cyanmelamidins gegen Salpetersäure und deren Salze. Bilden sich dort Salze des Melamins, so entstehen hier unter Aufnahme von Wasser und Entbindung von Ammoniak Verbindungen des Ammelins. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass im Cyanmelamidin die Bestandtheile von zwei Molekülen Melamin, Cyanwasserstoff und Wasser enthalten sind. Bereits Liebig[1]) zeigte, wie das Melamin unter dem Einflusse von starken Säuren oder Alkalien allmählich in Ammelin, Ammelid und schliesslich in Cyanursäure übergeht, indem es immer ein Molekül Wasser aufnimmt und ein Molekül Ammoniak abgiebt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **10**, 30. Vergl. Knapp, Ann. Chem. Pharm. **21**, 256.

$$\underbrace{C_3N_6H_6}_{\text{Melamin}} + H_2O = \underbrace{C_3N_5H_5O}_{\text{Ammelin.}} + NH_3.$$

$$\underbrace{C_3N_5H_5O}_{\text{Ammelin}} + H_2O = \underbrace{C_3N_4H_4O_2}_{\text{Ammelid.}} + NH_3.$$

$$\underbrace{C_3N_4H_4O_2}_{\text{Ammelid}} + H_2O = \underbrace{C_3N_3H_3O_3}_{\text{Cyanursäure.}} + NH_3.$$

Beim Cyanmelamidin findet ein gleicher Vorgang statt. Kocht man dasselbe anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, bis Alles gelöst ist, so entwickelt sich Blausäure, während aus der Lösung weisse, nadelförmige Krystalle anschiessen, die sich leicht wieder in schwach saurem Wasser lösen und durch Abpressen rein erhalten werden. Das trockne Salz gab die Werthe:

I. 0,248 Grm. Substanz lieferten 0,1746 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O, entsprechend 0,047613 Grm. C und 0,0094 Grm. H, mithin 19,19 % C und 3,79 % H.

II. 0,1328 Grm. Substanz gaben 51 Ccm. N-Gas bei 17° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,058717 Ccm. N-Gas = 44,21 % N.

Dies ergiebt:

$$C_3N_6H_6O_4 = C_3N_5H_5O.HNO_3.$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_3	36	18,94	19,19	—
N_6	84	44,21	—	44,21
H_6	6	3,16	3,79	—
O_4	64	33,69	—	—
	190			

Dieses Salz zersetzt sich immer etwas beim Wiederauflösen in Wasser, und Ammelin scheidet sich ab. Man muss daher der Lösung beim Eindampfen einige Tropfen freier Säure zufügen.

Schliesslich versetzte ich eine Lösung des Cyanmelamidins mit salpetersaurem Silber, so lange noch ein Niederschlag entstand. Ich erhielt auf diese Weise zwei Verbindungen. Die eine fiel als weisses schweres Pulver sogleich aus, die andere blieb in Lösung und krystallisirte beim Eindampfen des Filtrates in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus.

Der weisse Niederschlag, welcher sich bald am Lichte dunkler färbte, gab die Zahlen:

I. 0,2323 Grm. Substanz lieferten 0,1169 Grm. CO_2 und 0,0485 Grm. H_2O, entsprechend 0,031881 Grm. C und 0,005389 Grm. H, mithin 13,72 % C und 2,32 % H.

II. 0,218 Grm. Substanz gaben 52 Ccm. N-Gas bei 16° und 746 Mm. Barom., entsprechend 0,0594932 Ccm. N-Gas = 27,39 % N.

III. 0,1552 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0673 Grm. Ag = 43,36 % Ag.

Hieraus berechnet sich:

$$C_3 N_5 H_6 O_2 Ag = C_3 N_5 H_5 O . AgOH.$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_3	36	14,28	13,72	—	—
N_5	70	27,77	—	27,39	—
H_6	6	2,38	2,32	—	—
O_2	32	12,71	—	—	—
Ag	108	42,86	—	—	43,36
	252				

Diese Verbindung löst sich leicht in Ammoniak. Aus der Lösung lässt sie sich nicht wieder unverändert erhalten.

Der zweite Körper, welcher beim Hinzufügen von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Cyanmelamidin im Filtrat geblieben war, ergab dieselben Zahlen, wie das salpetersaure Ammelin, dessen Analyse ich vor. S. anführte:

I. 0,1115 Grm. Substanz gaben 0,0732 Grm. CO_2 und 0,0423 Grm. H_2O, entsprechend 0,019963 Grm. C und 0,0047 Grm. H, mithin 17,90 % C und 4,21 % H.

II. 0,0719 Grm. Substanz gaben 27 Ccm. N-Gas bei 13° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,03165 Ccm. N-Gas = 44,02 % N.

In 100 Theilen salpetersaurem Ammelin sind enthalten:

18,94 % C, 3,16 % H, 44,21 % N,

gefunden:

17,90 % C, 4,26 % H, 44,02 % N.

Leider konnte ich wegen Mangels an Material keine zweite Kohlenstoffbestimmung ausführen, allein der Stickstoffgehalt, sowie die Bildungsweise machen es sicher, dass dieser Körper nichts Anderes ist, als salpetersaures Ammelin.

Nach den bisher beschriebenen Reactionen dürfte die Einwirkung von Blei auf schmelzendes Rhodanguanidin in folgender Weise verlaufen.

Zuerst werden neben Rhodanblei und Schwefelblei cyanwasserstoffsaures und freies Guanidin gebildet, welche letzteren sich mit einem Molekül Wasser in Cyanmelamidin, Ammoniak und Blausäure umsetzt. Man kann diese Vorgänge durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $\underbrace{6\,(CNSH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Rhodanguanidin}} + 4\,Pb + PbO = 4\,PbS + \underbrace{(CNS)_2Pb}_{\text{Rhodanblei}}$

$$+ \underbrace{4\,(CNH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Blausaures Guanidin}} + \underbrace{2\,(CN_3H_5)}_{\text{Guanidin.}} + H_2O.$$

II. $\underbrace{4\,(CNH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Blausaures Guanidin}} + \underbrace{2\,(CN_3H_5)}_{\text{Guanidin}} + H_2O = \underbrace{C_7N_{13}H_{15}O}_{\text{Cyanmelamidin}}$

$$+ 3\,CNH + 6\,NH_3.$$

Die Verbindung $C_7N_{13}H_{15}O$ enthält, nach ihren Zersetzungen zu schliessen, die näheren Bestandtheile: Melamin, Cyanwasserstoff und Wasser. Jedoch ist Blausäure als solche nicht darin enthalten, wenigstens vermochte ich sie durch die bekannten Reactionen nicht nachzuweisen. Den Namen Cyanmelamidin habe ich analog dem Dicyandiamidin gebildet, welches ebenfalls aus einem polymeren Cyanamid durch Wasseraufnahme entsteht.

Uebermangansaures Kali zerlegt das Cyanmelamidin in der Weise, dass Wasser und Blausäure sich abspalten, während zwei Moleküle Melamin zurückbleiben:

$$C_7N_{13}H_{15}O = \underbrace{2\,(C_3N_6H_6)}_{\text{Melamin.}} + CNH + H_2O.$$

Durch ähnliche Gleichungen kann die Einwirkung der Salzsäure und Schwefelsäure veranschaulicht werden:

$$C_7N_{13}H_{15}O + 2\,HCl = \underbrace{2\,(C_3N_6H_3\,.\,HCl)}_{\text{Salzsaures Melamin.}} + CNH + H_2O.$$

$$C_7N_{13}H_{15}O + H_2SO_4 = \underbrace{C_3N_6H_6\,.\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsaures Melamin.}} + CNH + H_2O.$$

Salpetersäure bewirkt die Aufnahme eines Moleküls Wasser und die Abspaltung von Ammoniak:

$$C_7N_{13}H_{15}O + 2\,HNO_3 + H_2O = \underbrace{2\,(C_3N_5H_5O\,.\,HNO_3)}_{\text{Salpetersaures Ammelin.}} + 2\,NH_3 + CNH.$$

Salpetersaures Silberoxyd giebt zwei Verbindungen: Ammelin-Silberoxyd und salpetersaures Ammelin:

$$C_7N_{13}H_{15}O + AgNO_3 + 2\,H_2O = CNH + 2\,NH_3 + \underbrace{C_3N_5H_5O\,.\,AgOH}_{\text{Ammelin-Silberoxyd}} + \underbrace{C_3N_5H_5O\,.\,HNO_3}_{\text{Salpeters. Ammelin.}}.$$

Die Resultate vorliegender Arbeit sind:

I. Es gelingt nicht, Rhodanguanidin in alkoholischer oder wässriger Lösung durch Quecksilberoxyd oder Bleioxyd zu entschwefeln.

II. Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in wässrige Rhodanguanidinlösung bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg\,.\,CNSH\,.\,CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin}}\,.\,HgO,$$

während Ammoniak und Kohlensäure fortgehen.

III. Diese Verbindung giebt, mit Essigsäure behandelt, Rhodanguanidin und ein Doppelsalz von essigsaurem und rhodanwasserstoffsaurem Quecksilber:

$$\left.\begin{matrix} CNS \\ CH_3COO \end{matrix}\right\} Hg;$$

Salzsäure bildet unter Verdrängung der Rhodanwasserstoffsäure eine Doppelverbindung von einem Molekül salzsaurem Guanidin und zwei Molekülen Quecksilberchlorid:

$$CN_3H_5\,.\,HCl\,.\,2\,HgCl_2.$$

IV. Durch Eintragen von Blei in schmelzendes Rhodanguanidin findet zwar eine Entschwefelung statt, allein es bildet sich kein Cyanguanidin, sondern unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure und Entstehung von Rhodanblei eine Verbindung:

$$C_7N_{13}H_{15}O.$$

V. Diese Verbindung, vorläufig Cyanmelamidin genannt, enthält wahrscheinlich als nähere Bestandtheile: Melamin, Cyanwasserstoff und Wasser.

VI. Durch Oxydation geht sie unter Abgabe von Blausäure in Melamin über.

VII. Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert sie Salze des Melamins; mit Salpetersäure unter Wasseraufnahme die salpetersaure Verbindung des Ammelins.

VIII. Salpetersaures Silber giebt mit einer Lösung von Cyanmelamidin zwei Verbindungen: Ammelin-Silberoxyd, $C_3N_5H_5O.AgOH$, und salpetersaures Ammelin, $C_3N_5H_5O.HNO_3$.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chloräthylsulfonsäure;

von

J. William James.

Simpson[1]) hat durch Einwirkung von Einfach-Chlorjod auf Jodäthyl eine Verbindung von der Zusammensetzung C_2H_4ClJ dargestellt. Henry[2]) gewann aus letzterer mittelst Brom unter Eliminirung des Jods das Aethylenchlorbromid, C_2H_4ClBr; mit diesem identisch erwies sich die Verbindung, welche Lössner[3]) durch Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Aethylenbromid erhielt. — Derselbe beobachtete ferner, dass bei Anwendung eines Ueberschusses des Antimonchlorids das Brom durch Chlor ersetzt, und Aethylenchlorid erzeugt wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **125,** 121.

[2]) Daselbst **156,** 12.

[3]) Dies. Journ. [2] **13,** 421.

Es erschien mir von Interesse, zu versuchen, in dem Aethylenchlorbromid allein das Bromatom zu eliminiren und dafür ein zusammengesetztes Radical einzuführen. Ich habe durch Einwirkung von Schwefelcyankalium das Aethylenchlorsulfocyanid, $C_2H_4Cl(SCN)$, dargestellt, mit dem besonderen Zweck, die durch Oxydation daraus zu gewinnende Chloräthylsulfonsäure, $C_2H_4ClSO_2OH$, zu untersuchen und sie mit der aus der Isäthionsäure[1]) resultirenden zu vergleichen.

Aethylenchlorsulfocyanid, $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2(SCN) \end{cases}$.

Das zur Gewinnung dieser Verbindung dienende Aethylenchlorbromid wurde nach der Methode von Lössner bereitet, derart, dass ein Gemisch von Fünffach-Chlorantimon und Aethylenbromid zu gleichen Molekülen gelinde erwärmt und nach Beendigung der sofort eintretenden Reaction in das doppelte Volum concentrirter Salzsäure gegossen wurde. Das sich abscheidende schwere Oel, nochmals mit Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge, schliesslich mit Wasser gewaschen, lieferte, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium, beim Destilliren das reine Aethylenchlorbromid. Die Ausbeute ist eine ganz vortreffliche; fast das ganze Oel geht zwischen 106° und 110° über.

Zur Darstellung des Aethylensulfocyanids wurden 66 Grm. Rhodankalium mit 100 Grm. Aethylenchlorbromid und etwa $^1/_4$ Liter 98proc. Alkohol im Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt. Nach wenigen Minuten war die Reaction:

$$KSCN + C_2H_4ClBr = KBr + C_2H_4Cl(SCN)$$

vollendet, wie sich daraus ergab, dass Eisenchlorid eine nur schwache Färbung hervorrief. Nach dem Filtriren der Lösung vom Bromkalium und Verdampfen des Alkohols hinterblieb das Aethylenchlorsulfocyanid als ein unangenehm riechendes, schweres Oel; es enthält stets etwas Aethylensulfocyanid, $C_2H_4(SCN)_2$, beigemengt. Zur Reinigung des Oels erhitzt

---

[1]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **122**, 33.

man dasselbe auf etwa 150°, kühlt die rückständige Flüssigkeit durch eine Kältemischung ab und trennt das ausgeschiedene Aethylensulfocyanid von dem Oel durch Absaugen. Letzteres liefert bei der Rectification das Aethylenchlorsulfocyanid als ein zwischen 202° und 203° siedendes Liquidum, welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0,2148 Grm. mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, lieferten 0,0690 Grm. H_2O und 0,2325 Grm. CO_2.

II. 0,2835 Grm., mit Kalk geglüht, lieferten 0,3385 Grm. AgCl.

III. 0,3155 Grm. gaben 30,5 Ccm. N (bei 7° und 753 Mm. Druck.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den berechneten gut überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_3	36	29,62	29,51	—	—
H_4	4	3,30	3,53	—	—
Cl	35,5	29,23	—	29,31	—
N	14	11,52	—	—	11,56
S	32	26,33	—	—	—
	121,5	100,00			

Das Aethylenchlorsulfocyanid ist ein das Licht stark brechendes, unangenehm, dem Senföl einigermaassen ähnlich riechendes Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Nahe oberhalb seines Siedepunktes, bei etwa 210°, erleidet dasselbe Zersetzung. Bei — 20° wird es syrupös, ist aber nicht zum Erstarren zu bringen.

Oxydation des Aethylenchlorsulfocyanids; β-Chloräthylsulfonsäure.[1])

20 Grm. des nicht völlig gereinigten Aethylenchlorsulfocyanids wurden in einer mit Rückflusskühler verbundenen

[1]) Die Bezeichnung β-Chloräthylsulfonsäure ist gewählt, um die Analogie mit der β-Chlorpropionsäure, d. i. β-Chloräthylcarbonsäure hervortreten zu lassen, wie folgende Formeln zeigen:

$\underbrace{CH_2(CH_2Cl)COOH}$ — β-Chloräthylcarbonsäure.

$\underbrace{CH_2(CH_2Cl)SO_2OH}$ — β-Chloräthylsulfonsäure.

Retorte sehr langsam mit rother rauchender Salpetersäure, welche zutropfte, vermischt. Unter lebhafter Reaction vollzieht sich die Oxydation, welche schliesslich durch gelindes Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt wird. Löst sich eine Probe der Flüssigkeit klar in Wasser, so ist alles Chlorsulfocyanid umgewandelt. Das Produkt wurde dann in einer Schale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entwichen.

Das resultirende dickflüssige Liquidum wurde zur einen Hälfte mit kohlensaurem Silber, zur anderen mit kohlensaurem Baryt neutralisirt.

Die Lösung des Barytsalzes schied nach genügendem Eindunsten den β-chloräthylsulfonsauren Baryt, $[CH_2(CH_2Cl)SO_2]_2O_2Ba + 2H_2O$, in glänzenden, zu Sternen gruppirten Nadeln aus. Das gut abgepresste Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1830 Grm. gaben nach dem Glühen und Zusatz von wenig Schwefelsäure etc. 0,0920 Grm. $BaSO_4$.

II. 0,4167 Grm. verloren bei 100° 0,0337 Grm. H_2O und lieferten nach dem Glühen mit Kalk etc. 0,2590 Grm. AgCl.

Berechnet auf $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$.		Gefunden. I.	II.
Ba	29,84 %	29,50	—
Cl	15,25 „	—	15,35
$2H_2O$	7,84 „	—	8,08

Die andere Hälfte der β-Chloräthylsulfonsäure wurde mit überschüssigem kohlensauren Silber neutralisirt, die Lösung sodann unter möglichst vollständigem Ausschluss des Lichtes im Vacuum eingedunstet. Das in undeutlichen Krystallen sich abscheidende Silbersalz wurde in Portionen von 0,5 Grm. in Röhren mit starkem wässrigen Ammoniak 6—8 Stunden lang auf 100° bis 120° erhitzt. Beim Schütteln der erkalteten Röhren krystallisirte das gebildete Taurin in den charakteristischen monoklinen Prismen aus. Seine Entstehung erhellt aus der Gleichung:

$$CH_2(CH_2Cl)SO_2OAg + NH_3 = AgCl + CH_2(CH_2NH_2)SO_2OH.$$

Nachdem der Röhreninhalt durch Eindunsten von Ammoniak befreit, und das Chlorsilber abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit so weit eingedampft, dass Taurin auskrystallisiren konnte (aus 2 Grm. Silbersalz resultirten etwa 0,7 Grm.). Die Analyse desselben ergab Folgendes:

I. 0,1342 Grm. lieferten, nach Will und Varrentrapp's Methode behandelt, 0,1048 Grm. Pt.

II. 0,0926 Grm. gaben, nach dem Schmelzen mit Salpeter etc., 0,1730 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $(C_2H_4NH_2)SO_2OH$.	Gefunden.
N	11,20	11,02
S	25,60	25,48

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Durch Einwirkung gleicher Moleküle Schwefelcyankalium und Aethylenchlorbromid wird nur das Brom eliminirt und durch Schwefelcyan ersetzt, so dass Aethylenchlorsulfocyanid, $C_2H_4Cl(SCN)$, entsteht.

Das letztere liefert bei der Oxydation β-Chloräthylsulfonsäure, $CH_2(CH_2Cl)SO_2OH$. — Aus dem Silbersalz dieser Säure wird durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100° bis 120° Taurin erzeugt, welches somit durch eine Reihe von Reactionen aus dem Aethylen künstlich gewonnen ist.

Der grössere Theil dieser Untersuchung ist in Kolbe's Laboratorium zu Leipzig, der übrige in Bristol (Mining school) ausgeführt worden.

Bristol, Mai 1879.

Chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunnquelle zu Marienbad in Böhmen;

von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

k. k. ord. öffentl. Professor der Chemie an der deutschen technischen Hochschule zu Prag und Mitglied des k. k. Landessanitätsrathes für Böhmen.

Nach Aufforderung der löblichen Brunneninspection zu Marienbad, welcher daran lag, die Beschaffenheit der Ferdinandsbrunnquelle nach ihrer Neufassung constatirt zu sehen, habe ich die Ausführung der Untersuchung übernommen und mich im Monat August 1876 behufs Vornahme der vorbereitenden Arbeiten und der an der Quelle selbst auszuführenden Bestimmungen an Ort und Stelle begeben.

Indem ich die örtlichen Verhältnisse dieser schon seit 1528 bekannten und seit 1819 im Gebrauche stehenden Quelle als bekannt übergehe, gebe ich im Folgenden die Ergebnisse meiner auf die physikalischen und chemischen Verhältnisse des Wassers dieser Quelle bezüglichen Untersuchungen.

Die Ergiebigkeit der Quelle wurde durch Messung des Ablaufes der bis zur normalen Höhe gespannten Quelle bestimmt. Bei der am 2. August 1876 Nachmittags 4 Uhr 20 Min. vorgenommenen Messung betrug die Grösse des Ablaufes im Mittel dreier Messungen 1 Kubikfuss Wasser in 1 Min. 18 Sec., woraus sich eine Ergiebigkeit von 46,15 Kubikfuss oder 1458,34 Liter pro Stunde berechnet.

Die Temperatur der Quelle wurde mit Hilfe eines Geissler'schen Normalthermometers sowohl am Grunde des Quellenbassins, als auch in der Höhe von 0,5 Meter unter dem Quellenspiegel gemessen, und bei einer Lufttemperatur von 20,2° zu 10,3° bestimmt.

Zur Schöpfung des für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes, dann für die an der Quelle vorgenommenen maassanalytischen Bestimmungen verwendeten Wassers wurde ein modificirter Mohr'scher Füllapparat benutzt, während

ein grösserer Wasservorrath für die im Laboratorium vorzunehmenden Untersuchungen durch directes Untertauchen der vorher gehörig gereinigten Vorrathsflaschen gefüllt wurde.

Während der Arbeiten an der Quelle herrschte nahezu constant ein Barometerstand von 753 Mm. bei einer mittleren Temperatur von 21,1°.

Das frisch geschöpfte Wasser erscheint trotz der lebhaft rollenden Bewegung, welche dasselbe in Folge des stetigen Aufsteigens von reichlichen Gasblasen im Quellenbassin stets zeigt, völlig klar, farblos und nur in mächtigeren Schichten von schwach gelblicher Färbung. Es reagirt schwach sauer und erweist sich anfangs schwach prickelnd, später stark salzig schmeckend, unter Hinterlassung eines deutlich tintenähnlichen Nachgeschmacks. Es ist fast völlig geruchlos. In offenen Gefässen stehend, entwickelt es mit zunehmender Erwärmung reichlich Gasblasen und erleidet unter dem Einflusse der Luft alsbald eine Trübung, in deren Gefolge sich endlich eine erhebliche Menge eines rothbraunen pulverigen Sedimentes ablagert. In wohl verschlossen gehaltenen Gefässen aufbewahrt, selbst wenn dieselben in mit Kohlensäure gefülltem Zustande durch directes Untertauchen gefüllt wurden, tritt diese Trübung und Sedimentbildung, wenn auch in geringerem Maasse, schon nach 2—3 Tagen ebenfalls ein, ohne dass das Wasser hierdurch eine nennenswerthe Veränderung in Bezug auf seinen Geschmack erleidet.

Beim Erhitzen entwickelt das Wasser reichliche Mengen von Gasblasen, beginnt sich alsbald zu trüben und scheidet endlich ein ziemlich massenhaftes gelbbraunes, pulveriges Sediment ab, während die ursprünglich schwach saure Reaction in eine deutlich alkalische übergeht. Nach dem völligen Verdunsten hinterbleibt ein bräunlich gefärbter, theils pulveriger, theils krystallinischer Rückstand, der geglüht eine blassröthlichbraune Farbe zeigt. Die der Quelle entsteigenden Gase zeigen den charakteristischen Geruch der Kohlensäure, und nur an grösseren Massen vermag man einen äusserst schwach an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch wahrzunehmen. Mit basischem Bleiacetat geschüttelt, liefern sie einen fast rein weiss gefärbten Niederschlag. Eine mit 0,1 Ccm. einer

Zehntel normalen Jodlösung gefärbte Stärkelösung wird beim Schütteln mit 500 Ccm. des Gases, bei 20,4° und 753 Mm. Barometerstand gemessen, nicht entfärbt.

Bei der volumetrischen Analyse (s. unten) konnten in dem aus der Quelle aufsteigenden Gase neben Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff noch Spuren eines Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden.

Die mit relativ grossen Mengen des Wassers (4280 Grm.) ausgeführte qualitative Analyse liess die Anwesenheit folgender Körper nachweisen:

a) In wägbarer Menge vorhanden sind: Eisenoxydul, Thonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Kohlensäure, organische Substanz.

b) In unwägbaren Mengen vorhanden sind: Strontian, Arsen, Methylamin, Borsäure, Brom und flüchtige Fettsäuren. — Die vorhandene organische Substanz erweist sich zum Theil in Alkohol löslich, zum Theil unlöslich. Der in Alkohol lösliche, übrigens sehr geringe Antheil hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols in Gestalt einer schwach bräunlichen, fettigen Masse, die zum Theil auch in Aether löslich ist, während der in Alkohol unlösliche Antheil wesentlich den Charakter der sog. Humussäuren hatte.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde im Mittel von zwei Bestimmungen bei 20,6° zu 1,0085 gefunden.

Die unter Anwendung erprobter Bestimmungsmethoden ausgeführte quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

1. Bestimmung der Kieselerde:

a) 707,85 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen in einer Platinschale, Trocknen des Rückstandes, Aufnehmen desselben in Salzsäure und abermaligem Verdampfen und Trocknen bei 130° 0,0554 Grm. Kieselerde, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . = 0,78265 Grm.

b) 783,05 Grm. Wasser lieferten bei gleichem Verfahren 0,0603 Grm. Kieselerde,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,77006 „

Sonach ergiebt sich als Mittelwerth für Kieselerde
= 0,77645 Grm.

2. Bestimmung der Schwefelsäure:

a) 78,55 Grm. Wasser lieferten nach Abscheidung von Kieselerde 0,6151 Grm. an schwefelsaurem Barium, entsprechend 0,21119 Grm. Schwefelsäure,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 26,88650 Grm.

b) 240,55 Grm. Wasser lieferten nach Abscheidung der Kieselerde an schwefelsaurem Barium 1,8800 Grm., entsprechend an Schwefelsäure 0,64549 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 26,83425 „

Sonach ergiebt sich im Mittel für Schwefelsäure
= 26,86037 Grm.

3. Bestimmung des Chlors:

a) 175,7 Grm. Wasser lieferten bei directer Fällung 0,77684 Grm. Chlorsilber, entsprechend Chlor = 0,19209 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . = 10,93284 „

b) 328,75 Grm. Wasser lieferten ebenso 1,45724 Grm. Chlorsilber, entsprechend Chlor = 0,36038 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 10,96212 „

Sonach ergiebt sich im Mittel für Chlor
= 10,94748 Grm.

4. Bestimmung der Kohlensäure:

a) Der durch Auffangen von 504,25 Grm. Wasser (durch nachträgliche Wägung bestimmt) in der mit ammoniakal. Chlorcalciumlösung beschickten und gewogenen Fällungsflasche unmittelbar an der Quelle erhaltene Niederschlag lieferte, im Kohlensäureapparat zersetzt, 2,688 Grm. Kohlensäure (aus dem Gewichtsverlust des Apparates bestimmt),
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 52,91025 „

b) 312,62 Grm. Wasser lieferten in gleicher Weise 1,6565 Grm. Kohlensäure,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 52,98870 „

c) 478,30 Grm. Wasser lieferten ebenso 2,540 Grm. Kohlensäure, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . = 53,12565 „

Sonach ergiebt sich im Mittel für Kohlensäure
= 53,00820 Grm.

5. Bestimmung der Salpetersäure:

4034,6 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen unter Zusatz von reiner Kalilauge und nach Reduction mit Eisen und Zink unter Vorlage von Salzsäure destillirt, 0,1317 Grm. Platinchloridchlor-

ammonium, entsprechend an Ammoniak 0,010027 Grm. und an Salpetersäure 0,03185 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,07894 Grm.

6. Bestimmung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure:

a) An der Quelle selbst verbrauchten 504,25 Grm. Wasser, im Mittel von 3 Bestimmungen, 2,6 Ccm. einer Chamäleonlösung vom Wirkungswerthe 1 Ccm. = 0,005416 Grm. Eisen, woraus sich berechnen 0,014081 Grm. Eisen oder 0,018104 Grm. Eisenoxydul, d. i. Eisenoxydul für 10000 Grm. Wasser = 0,35904 Grm.
Eisenoxyd „ „ „ „ = 0,39893 „

b) 78305 Grm. Wasser lieferten bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nach Scheidung der Kieselerde, der Thonerde und der Phosphorsäure 0,02854 Grm. Eisenoxyd,
d. i. an Eisenoxyd für 10000 Grm. Wasser = 0,36849 „

c) 737,65 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung der Kieselerde, durch Fällung mit Schwefelammonium von den alkalischen Erden getrennt, der Schwefelammoniumniederschlag in Salzsäure gelöst und wieholt mit Ammoniak gefällt, an Eisenoxyd + Thonerde + Phosphorsäure = 0,0319 Grm., somit für 10000 Grm. Wasser berechnet 0,43245 Grm. Hierin wurde der Gehalt an Phosphorsäure durch Abscheidung als Ammonium-Phospho-Molibdat und Ueberführung in Magnesium-Ammonium-Phosphat bestimmt und erhalten an Magnesium-Pyrophosphat 0,00437 Grm., entsprechend Phosphorsäure 0,0028 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser. . . . . = 0,03795 „

d) Eine directe Bestimmung der Phosphorsäure in 1132,6 Grm. Wasser ergab nach Scheidung der Kieselerde 0,0059 Grm. Magnesium-Pyrophosphat, entsprechend Phosphorsäure = 0,00377 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,03561 „
Sonach ergiebt sich als Mittel für Phosphorsäure
0,03561 Grm.

e) 737,65 Grm. Wasser lieferten nach Abscheidung der Phosphorsäure (s. unter c) und Entfernung des Molybdates, durch Natronhydrat vom in Oxydul-oxyd übergeführten Eisengehalte getrennt, 0,0020 Grm. Thonerde (Aluminiumoxyd),
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,02711 „
Aus der Differenz der Summe des Eisenoxyds und

der Phosphorsäure, gegen die Summe des Eisenoxyds, der Thonerde und der Phosphorsäure = 0,43245 — (0,36849 + 0,03561 Grm.) ergiebt sich Thonerdegehalt für 10000 Grm. Wasser . . . . = 0,02835 Grm.
so dass sich als Mittelwerth für Thonerde ergiebt
0,02773 Grm.
und es folgt hieraus mit Bezug auf die Gesammtmenge an Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure = 0,43245 Grm., nach Abzug des mittleren Phosphorsäure- und Thonerdegehaltes = (0,03561 + 0,02773), der Gehalt an Eisenoxyd für 10000 Grm. Wasser zu . . . . . = 0,36911 „
Somit beträgt der Mittelwerth für Eisenoxyd
0,36880 Grm.
oder für Eisenoxydul . . . **0,33192 Grm.**

7. Bestimmung des Mangans:

a) 707,85 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung des Mangans vom Eisen und der Thonerde durch wiederholte Fällung mit Ammoniak 0,0075 Grm. Mangansulfür, entsprechend 0,006123 Grm. Manganoxydul, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,08650 „

b) 1132,6 Grm. Wasser lieferten durch Fällung als Mangansuperoxyd geschieden, 0,00945 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,00879 Grm. Manganoxydul, d. i. für 10000 Grm. Wasser. . . . = 0,07762 „
Sonach ergiebt sich im Mittel für Manganoxydul
= **0,08206 Grm.**

8. Bestimmung des Kalks:

a) 215,75 Grm. Wasser lieferten durch wiederholte Fällung als oxalsaures Salz bestimmt, 0,0601 Grm. Aetzkalk, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . = 2,78563 „

b) 783,05 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung des Eisens (s. unter 6b) und des Mangans durch Fällung als oxalsaures Salz bestimmt, 0,2169 Grm. Aetzkalk, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . = 2,76996 „

c) 412,5 Grm. Wasser wurden verdampft, der Abdampfungsrückstand bei 180° getrocknet und sodann durch Behandeln mit kaltem Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Antheil getrennt. In jedem dieser Antheile wurde der Gehalt an Kalk besonders bestimmt und wurde erhalten (als oxalsaurer Kalk gefällt)

im löslichen Antheil 0,00248 Grm. Aetzkalk
im unlöslichen Antheil 0,10887 „ „
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 2,69939 Grm.
als Mittel für den Gesammtkalkgehalt ergiebt sich sonach **2,75166 Grm.**,
und auf diesen Mittelwerth berechnet beträgt die Menge des in 10000 Grm. Wasser im löslichen Antheile des Rückstandes erhaltenen Kalks. . . = 0,06135 „
des im unlöslichen Antheile enthaltenen Kalks . = 2,69031 „

9. Bestimmung der Magnesia:

a) 215,75 Grm. Wasser lieferten nach Ausfällung des Kalks durch Fällung als Ammon-Magnesium-Phosphat bestimmt, 0,1329 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,04789 Grm. Magnesiumoxyd,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 2,22002 „

b) 412,5 Grm. Wasser lieferten in den, wie oben unter 8c angegeben, getrennten Antheilen nach Ausfällung des Kalks durch Fällung als Ammon-Magnesiumphosphat bestimmt, im löslichen Antheil 0,037 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,013334 Grm. Magnesiumoxyd, und im unlöslichen Antheile 0,21432 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,07724 Grm. Magnesiumoxyd, in Summa sonach 0,09057 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 2,19579 „
Für den Gesammtgehalt an Magnesiumoxyd ergiebt sich sonach als Mittel **2,20790 Grm.**,
und auf diesen Mittelwerth berechnet beträgt die Menge des in 10000 Grm. Wasser im löslichen Antheile des Rückstandes enthaltenen Magnesiumoxyds . . . . . **0,32511 Grm.**
des im unlöslichen Antheile enthaltenen . . . . . **1,88279 Grm.**

10. Bestimmung des Kalis, Natrons und des Lithions:

a) 783,05 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung aller übrigen Basen an Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium in Summa 5,7021 Grm., was entspricht für 10000 Grm. Wasser 72,81910 Grm.
Hierin wurde das Kalium als Platindoppelsalz gefällt und wurden erhalten 0,12339 Grm. Platinchloridchlorkalium, was entspricht 0,023597 Grm.

Kaliumoxyd, oder für 10000 Grm. Wasser an Kaliumoxyd . . . . . = 0,30135 Grm.
oder an Kaliumchlorid . . . . . = 0,47690 „

In der von Platinchloridchlorkalium abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach Abscheidung des Platins mittelst Wasserstoff, durch Eindampfen und Extrahiren mit Aetheralkohol das Lithiumchlorid von der Hauptmenge des Chlornatriums getrennt und das Lithium durch wiederholtes Verdampfen der mit Natriumphosphat versetzten alkalisch gehaltenen Flüssigkeit als basisch-phosphors. Lithion abgeschieden und gewogen. Es wurden erhalten 0,004707 Grm. Lithion, d. i. für 1000 Grm. Wasser

Lithiumoxyd . . . . . = 0,06012 „
oder an Lithiumchlorid . . . . . = 0,17017 „

Die Menge des gefundenen Chlorkaliums = 0,47690 Grm., sowie jene des Chlorlithiums = 0,17017 Grm. von der im Obigen angegebenen Summe der Chloride = 72,81910 Grm. in Abzug gebracht bleibt Rest = 72,17203 Grm., welcher dem vorhandenen Chlornatrium entspricht, woraus sich berechnet für 10000 Grm. Wasser Natriumoxyd . . . . . = 38,27117 „

b) 245,15 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung aller übrigen Basen an Summe der Chloride, des Kaliums, Natriums und Lithiums 1,7835 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser 72,75137 Grm., hierin das Kalium als Platindoppelsalz gefällt, wurden erhalten 0,0295 Grm. Platinchloridchlorkalium, entsprechend an Kaliumoxyd 0,00568 Grm. (= 0,009 Grm. Chlorkalium), d. i. für 10000 Grm. Wasser an Kaliumoxyd . . . . . = 0,23169 „

Nach Fällung des Kaliums wurde das Filtrat vom Platin befreit und die Summe des erhaltenen Chlornatriums und Chlorlithiums gewogen, ihr Gewicht betrug 1,7737 Grm., hierin wurde der Gehalt an Chlor bestimmt und wurde erhalten an Chlorsilber 4,3567 Grm., entsprechend 1,077 Grm. Chlor, woraus sich berechnet das Verhältniss des Chlornatriums zum Chlorlithium = 1,76712 Grm. zu 0,00657 Grm., welche entsprechen 0,93706 Grm. Natriumoxyd und 0,00232 Grm. Lithiumoxyd, d. i. für 10000 Grm. Wasser an Natriumoxyd . . . = 38,22394 „
an Lithiumoxyd . . . = 0,09463 „

Als Mittelwerthe berechnen sich aus diesen Zahlen für 10000 Grm. Wasser

an Kaliumoxyd . . . . **0,26652 Grm.**
an Natriumoxyd . . . . **38,24755** „
an Lithiumoxyd . . . . **0,07737** „

11. Bestimmung des Ammoniaks und des Methylamins:

a) 3025,95 Grm. Wasser lieferten nach dem Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure, mit Natronhydrat unter Vorlage verdünnter Salzsäure destillirt, 0,0172 Grm. der chlorwasserstoffsauren Salze des Ammoniaks und des Methylamins. Diese lieferten, in das Platindoppelsalz überführt, 0,07122 Grm. Platindoppelsalz. Es berechnen sich aus ersteren, wenn als reiner Salmiak betrachtet, 0,00546 Grm. Ammoniak, wogegen aus dem Platindoppelsalze sich 0,005422 Grm. Ammoniak berechnen würden, aus dieser Differenz liesse sich die Menge des vorhandenen Methylamins zu 0,00056 Grm. berechnen, während für das Ammoniak 0,00508 Grm. entfielen, so dass für 10000 Grm. Wasser sich ergeben würde an Ammoniak . . . = 0,01680 Grm.
und an Methylamin . . = 0,00185 „
Wird indess der Gehalt an Methylamin vernachlässigt, so berechnet sich aus dem chlorwasserstoffsauren Salze der Gehalt an Ammoniak für 10000 Grm. Wasser zu . . . . . = 0,01806 „

Summarische Controlbestimmungen.

1) 783,05 Grm. Wasser lieferten an Gesammtrückstand bei 180° trocken 7,1915 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . 91,84000 Grm.

2) 707,85 Grm. Wasser lieferten an Gesammtrückstand bei 180° trocken 6,5040 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . 91,88386 „
sonach im Mittel an Gesammtrückstand
91,86193 Grm.

3) 412,5 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen und Trocknen bei 180° und nach dem Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser einen löslichen und einen unlöslichen Antheil. Die Lösung des ersteren wurde verdampft, der Rückstand bei 180° getrocknet und gewogen, er wog 3,32825 Grm., d. i. an Summe der löslichen Salze für 10000 Grm. Wasser . . . . . 80,68442 „

Der in Wasser unlösliche Antheil wurde auf einem bei 150° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und bei 150° getrocknet gewogen, er wog 0,4616 Grm., d. i. an Summe der unlöslichen Salze für 10000 Grm. Wasser . . . . . 11,19035 Grm.

4) 698,57 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure an Summe der Sulfate 7,1968 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . 103,02188 „

Uebersicht der directen Ergebnisse der Einzelnbestimmungen

als Mittelwerthe für 10000 Grm. Wasser berechnet:

Kieselerde	0,77645	Grm.
Schwefelsäure . . .	26,86037	„
Chlor	10,94748	„
Kohlensäure	53,00820	„
Salpetersäure	0,07894	„
Eisenoxydul	0,33192	„
Thonerde	0,02773	„
Phosphorsäure . . .	0,03561	„
Manganoxydul . . .	0,08206	„
Kalk	2,75166	„
Magnesia	2,20790	„
Kali	0,26652	„
Natron	38,24755	„
Lithion	0,07737	„
Ammoniak	0,01806	„

Berechnung der einzelnen Säuren und Basen zu Salzen.

Schwefelsäure ist vorhanden . . . . . 26,86037 Grm.
Diese ist gebunden an den in der wässrigen Lösung des Rückstandes vorhandenen Kalk, weiter an Kali und an Natron.

Kalk ist vorhanden in der wässrigen Lösung 0,06135 Grm.
Dieser bindet Schwefelsäure . . . . 0,08764 „
zu schwefelsaurem Kalk (Calciumsulfat) . . . . . 0,14899 Grm.
bleibt Rest an Schwefelsäure . . . 26,77273 Grm.

Kaliumoxyd ist vorhanden . . . . . 0,26652 „
Dieses bindet Schwefelsäure . . . . 0,22610 „
zu schwefelsaurem Kali (Kaliumsulfat) . . . . . 0,49262 „
bleibt Rest an Schwefelsäure . . . . 26,54663 Grm.

welcher gebunden ist an Natron . . 20,60682 Grm.
zu schwefelsaurem Natron (Natriumsulfat) . . . . . 47,15345 Grm.
Natriumoxyd war vorhanden . . . . 38,24755 Grm.
nach Abzug d. an Schwefels. gebundenen 20,60682 „
bleibt Rest an Natron . . . . . 17,64073 „
Salpetersäure ist vorhanden . . . . . 0,07894 „
diese ist gebunden an Natron . . . 0,04461 „
zu salpetersaurem Natron (Natriumnitrat) . . . . . 0,12355 „
bleibt Rest an Natron . . . . . 17,59612 Grm.
welcher gebunden ist an Chlor und Kohlensäure.
Chlor ist vorhanden . . . . . 10,94748 Grm.
welcher gebunden ist an Natrium und das in der wässrigen Lösung vorhandene Magnesium.
Magnesiumoxyd ist vorhanden in der wässrigen Lösung 0,32511 Grm.
entsprechend Magnesium . . . . . 0,19506 „
welches bindet Chlor . . . . . 0,57640 „
zu Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) . . . . . 0,77146 „
bleibt Rest an Chlor . . . . . 10,37108 „
dieses bindet Natrium . . . . . 6,74149 „
zu Chlornatrium (Natriumchlorid) . . . . . 17,11257 „
Das an Chlor gebundene Natrium entspricht an Natron 9,08126 Grm.
sonach bleibt Rest an Natron . . . 8,51486 „
dieses ist gebunden an Kohlensäure . 6,03307 „
zu neutralem kohlensaurem Natron (Natriumcarbonat) 14,54793 „
welches weiter bindet Kohlensäure . 6,03307 Grm.
zu doppelt kohlensaurem Natron (Natriumbicarbonat) 20,58100 „
Lithiumoxyd ist vorhanden . . . . . 0,07737 Grm.
welches gebunden ist an Kohlensäure 0,11347 „
zu neutralem kohlensaurem Lithion (Lithioncarbonat) 0,19061 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure 0,11347 Grm.
zu doppelt kohlensaurem Lithion (Lithiumbicarbonat) 0,30408 „
Ammoniak ist vorhanden . . . . . 0,01806 Grm.
entsprechend Ammoniumoxyd . . . . 0,02762 „
welches bindet Kohlensäure . . . . 0,02337 „
zu neutr. kohlensaur. Ammoniak (Ammoniumcarbonat) 0,05099 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure 0,02337 Grm.
zu dopp. kohlensaur. Ammoniak (Ammoniumbicarbonat) 0,07436 „
Magnesia ist vorhanden im unlöslichen Antheile des Rückstandes . . . . . 1,88279 Grm.
diese bindet Kohlensäure . . . . . 2,07106 „
zu neutr. kohlensaurer Magnesia (Magnesiumcarbonat) 3,95385 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure 2,07106 Grm.
zu dopp. kohlensaur. Magnesia (Magnesiumbicarbonat) 6,02491 „

Kalk ist vorhanden im unlöslichen Antheile des Rückstandes	2,69031 Grm.	
dieser bindet Kohlensäure	2,11315 „	
zu neutralem kohlensaurem Kalk (Calciumcarbonat)		4,80346 Grm.
und weiter zu binden vermag Kohlensäure	2,11315 Grm.	
zu doppelt kohlensaurem Kalk (Calciumbicarbonat)		6,91661 „
Eisenoxydul ist vorhanden	0,33192 Grm.	
dieses bindet Kohlensäure	0,20272 „	
zu neutr. kohlensaurem Eisenoxydul (Ferrocarbonat)		0,53464 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure	0,20272 Grm.	
zu dopp. kohlensaurem Eisenoxydul (Ferrobicarbonat)		0,73736 „
Manganoxydul ist vorhanden	0,08206 Grm.	
dieses bindet Kohlensäure	0,05075 „	
zu neutralem kohlensaurem Manganoxydul (Mangancarbonat)		0,13281 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure	0,05075 Grm.	
zu doppelt kohlensaurem Manganoxydul (Manganbicarbonat)		0,18356 „
Phosphorsäure ist vorhanden	0,03561 Grm.	
Thonerde ist vorhanden	0,02773 „	
welche erfordern würde 0,0383 Grm. Phosphorsäure zur Bildung des neutralen Salzes, sonach müssen die beiden als zu einem basischen Salze verbunden angesehen werden und liefern basisch phosphorsaure Thonerde (bas. Aluminiumphosphat)		0,06334 „
Kieselerde ist vorhanden frei		0,77645 „
Kohlensäure ist vorhanden im Ganzen	53,00820 Grm.	
Hiervon ist gebunden:		
an Natriumoxyd	6,03307 „	
„ Lithiumoxyd	0,11347 „	
„ Ammoniumoxyd	0,02337 „	
„ Magnesiumoxyd	2,07106 „	
„ Calciumoxyd	2,11315 „	
„ Eisenoxydul	0,20272 „	
„ Manganoxydul	0,05075 „	
somit ist in Summa gebunden von Kohlensäure zu neutralen kohlensauren Salzen	10,60759 Grm.	
und zu doppelt kohlensauren Salzen also halb gebunden ist eben so viel Kohlensäure, d. i.	10,60759 Grm.	
somit bleibt völlig frei Kohlensäure		31,79302 „
was entspricht 16126,63 Ccm. bei 760 Mm. Barometerstand und 0° oder für die Quellentemperatur = 10,3° berechnet = 16728,67 Ccm.		

Untersuchung der Quellengase.

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase wurden in mehreren wohl verschliessbaren Fläschchen aufgefangen und volumetrisch auf ihren Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff untersucht; hierbei wurden gefunden in 89,72 Ccm., reducirt auf 0° und 760 Mm. Barometerstand, 84,19 Ccm. Kohlensäure, 1,72 Ccm. Sauerstoff und 3,81 Ccm. Stickstoff (neben welchen jedoch eine Spur eines nicht bestimmbaren Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden konnte).

Hieraus berechnen sich für 1000 Ccm. des Gasgemenges:

938,47 Ccm. Kohlensäure,
19,17 „ Sauerstoff,
42,46 „ Stickstoff (nebst Spur eines Kohlenwasserstoffs).

Die aus obigen Berechnungen sich ergebenden Salze entsprechen, wenn die kohlensauren Salze als neutrale berechnet werden, bei Einsetzung des Eisengehaltes als Eisenoxyd und Abrechnung des flüchtigen kohlensauren Ammoniaks eine Gesammtsumme . . . . . 90,85672 Grm.
während die directe Rückstandbestimmung
ergab . . . . . 91,86193 „

Die sich hieraus ergebende Differenz von + 1,00521 Grm. ist einerseits auf Rechnung des Vorhandenseins von organischer Substanz, andererseits auf Rechnung der in unbestimmbaren Quantitäten vorhandenen Bestandtheile zu setzen und kann als Maass der organischen Substanz angenommen werden.
Die berechnete Menge der löslichen Salze
beträgt . . . . . 80,86516 Grm.
die berechnete Menge der unlöslichen Salze
beträgt . . . . . 10,26455 „
während die directe Bestimmung für erstere 80,86442 „
für letztere . . . . . 11,19035 „
ergab, woraus sich entnehmen lässt, dass die Hauptmenge der vorhandenen organischen Substanz in dem in Wasser unlöslichen Theile des Verdampfungsrückstandes des Wassers sich findet.

Die berechnete Menge der feuerbeständigen Sulfate unter Zurechnung der Phosphorsäure und der Kieselerde, bei Annahme basischer Salze des Eisenoxyds und der Thonerde beträgt 103,30013 Grm., während die directe Bestimmung 103,02188 Grm. an Sulfaten ergab.

Gesammt-Uebersicht.

Quellentemperatur 10,3°; spec. Gewicht bei 20,6° = 1,0085.

In 10000 Grm. Wasser sind enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als neutrale Carbonate berechnet:

Kaliumsulfat (schwefelsaures Kali)	0,49262	Grm.
Natriumsulfat (schwefelsaures Natron)	47,15345	„
Calciumsulfat (schwefelsaurer Kalk)	0,14899	„
Natriumnitrat (salpetersaures Natron)	0,12355	„
Natriumchlorid (Chlornatrium)	17,11257	„
Magnesiumchlorid (Chlormagnesium)	0,77146	„
Natriumcarbonat (kohlensaures Natron)	14,54793	„
Lithiumcarbonat (kohlensaures Lithium)	0,19061	„
Ammoniumcarbonat (kohlensaures Ammon) [1]	0,05099	„
Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk)	4,80347	„
Magnesiumcarbonat (kohlensaure Magnesia)	3,95385	„
Ferrocarbonat (kohlensaures Eisenoxydul)	0,53464	„
Manganocarbonat (kohlensaures Manganoxydul)	0,13281	„
Bas. Aluminiumphosphat (bas. phosph. Thonerde)	0,06334	„
Kieselerde	0,77645	„
Organische Substanz	1,00521	„
Arsen	Spuren	
Borsäure	Spuren	
Brom	Spuren	
Strontianerde	Spuren	
Halb gebundene Kohlensäure	10,60759	„
Freie Kohlensäure	31,79302	„

welche entspricht bei 10,3° u. 760 Mm. Barometerstand 16728,67 Ccm.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

Kaliumsulfat	0,49262	Grm.
Natriumsulfat	47,15345	„
Calciumsulfat	0,14899	„

[1]) Nebst Spuren von Methylamin.

Natriumnitrat	0,12355	Grm.
Natriumchlorid	17,11257	„
Magnesiumchlorid	0,77146	„
Natriumbicarbonat	20,58100	„
Lithiumbicarbonat	0,30408	„
Ammoniumbicarbonat	0,07436	„
Calciumbicarbonat	6,91661	„
Magnesiumbicarbonat	6,02491	„
Ferrobicarbonat	0,73736	„
Manganobicarbonat	0,18356	„
Bas. Aluminiumphosphat	0,06334	„
Kieselerde	0,77645	„
Organische Substanz	1,00521	„
Arsen	Spuren	
Borsäure	Spuren	
Brom	Spuren	
Strontianerde	Spuren	
Freie Kohlensäure	31,79302	„

welche entspricht 16728,67 Ccm. bei 10,3° und 760 Mm. Barometerstand,

oder ausgedrückt in Milligrammen pro 1 Liter:

Kaliumsulfat	49,262
Natriumsulfat	4715,345
Calciumsulfat	14,899
Natriumnitrat	12,355
Natriumchlorid	1711,257
Magnesiumchlorid	77,146
Natriumcarbonat	1454,793
Lithiumcarbonat	19,061
Ammoniumcarbonat	5,099
Calciumcarbonat	480,346
Magnesiumcarbonat	395,385
Ferrocarbonat	53,464
Manganocarbonat	13,281
Bas. Aluminiumphosphat	6,334
Kieselerde	77,645
Organische Substanz	100,521
Halb geb. Kohlensäure	1060,759
Frei Kohlensäure	3179,302

Kaliumsulfat	49,262
Natriumsulfat	4715,345
Calciumsulfat	14,899
Natriumnitrat	12,355
Natriumchlorid	1711,257
Magnesiumchlorid	77,146
Natriumbicarbonat	2058,100
Lithiumbiearbonat	30,408
Ammoniumbicarbonat	7,436
Calciumbicarbonat	691,661
Magnesiumbicarbonat	602,491
Ferrobicarbonat	73,736
Manganobicarbonat	18,356
Bas. Aluminiumphosphat	6,334
Kieselerde	77,645
Organische Substanz	100,521
Freie Kohlensäure	3179,302

Prag, April 1879.

Ueber die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen;

von

S. E. Simon.

Graham[1]) hat zuerst (1827) durch Einwirkung von Alkohol auf wasserfreie Chloride krystallisirte Verbindungen erhalten, in welchen er eine durch ein einfaches Aequivalentverhältniss sich ausdrückende Quantität von Alkohol ermittelt und deshalb diese Körper als chemische Verbindungen des Alkohols mit jenen Chlormetallen bezeichnet hat.

Das Salz, welches er zuerst mit dem Alkohol verbunden, war das so leicht zerfliessliche Chlorcalcium, welches sich bekanntlich auch mit Wasser vereinigt und in Verbindung mit demselben krystallisirt. Er stellte ferner Verbindungen dar von Chlormangan und Chlorzink, sowie auch von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurer Kalkerde mit dem Alkohol.

Der Alkohol vertritt nach Graham's Auffassung in den von ihm dargestellten Verbindungen (von ihm Alkoholate genannt) die Stelle des Krystallwassers.

Die Existenz dieser Verbindungen wurde von Einbrodt[2]) bezweifelt. Derselbe untersuchte die durch Einwirkung von Alkohol auf wasserfreies Magnesiumnitrat entstehenden Verbindungen, fand die Zusammensetzung nicht constant und glaubte nach diesen seinen Beobachtungen das Bestehen der Graham'schen Alkoholverbindungen, welches bereits früher von Berzelius[3]) als nicht ganz sicher angesehen worden ist, in Zweifel ziehen zu müssen. Diese Zweifel wurden indessen durch Chodnew's[4]) Beobachtungen im Wesentlichen gehoben, und es wurde die Auffassung von Graham bezüglich des Bestehens bestimmter derartiger Verbindungen durch

---

[1]) Pogg. Ann. **15**, 150.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 115.
[3]) Berz. Jahresber. 1828, S. 259.
[4]) Ann. Chim. Phys. **71**, 241.

die bald darauf folgende Auffindung anderer derartiger Alkoholate bestätigt. Die betreffenden Arbeiten sind von Levy[1]), Robiquet[2]), de Luynes[3]) und Bauer[4]) ausgeführt worden.

Ueberblickt man die Reihe der bisher dargestellten Verbindungen von Alkohol mit Salzen, so stellt es sich heraus, dass jene Salze zu der Klasse der im Wasser leicht löslichen und zugleich mit Krystallwasser sich vereinigenden gehören.

In Anbetracht dieses Umstandes habe ich bei meiner Untersuchung das Augenmerk auf diese Gruppe von Salzen gerichtet und dabei Resultate erzielt, welche dazu beitragen, den Satz zu verallgemeinern, dass solche Salze an Stelle des Krystallwassers Alkohole aufzunehmen im Stande sind.

Die von mir dargestellten, nachstehend beschriebenen Alkoholate, welche ich als das vorläufige Resultat meiner Untersuchungen bezeichne, sind die Verbindungen des Chlorlithiums und Chlormagnesiums mit Aethyl- und Methylalkohol.

Alkoholate des Chlorlithiums.

Von den Chloriden der Alkalien ist das Chlorlithium das am leichtesten zerfliessliche und in Wasser leichtest lösliche Chlorid, welches auch bekanntlich Hydratwasser aufzunehmen im Stande ist. Es entfernt sich in dieser Beziehung namhaft von dem Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcäsium; ihm nähert sich das Chlorrubidium.

Die Darstellung des reinen wasserfreien Chlorlithiums hat seine Schwierigkeit. Ich fand folgenden Weg für diesen Zweck recht geeignet: Kohlensaures Lithium wird in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit etwas Ammoniak versetzt, um geringe Mengen des darin oft enthaltenen Eisenoxyds abzuscheiden, und die Lösung nun mit so viel reinem Sal-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **16**, 309.
[2]) Lieb. Jahresber. 1854, S. 559.
[3]) Dies. Journ. **80**, 503.
[4]) Daselbst **80**, 361.

miak vermischt, dass etwa gleiche Aequivalente beider Salze sich in Lösung befinden. Die filtrirte Lösung wird nun zur Trockne eingedampft, das erhaltene Salz dann zur Beseitigung des Krystallwassers von Chlorlithium während einiger Zeit in einem Luftbade auf eine 100° etwas übersteigende Temperatur erhitzt und nach völligem Austrocknen in eine bedeckte Platinschale gebracht. Diese wird alsdann durch eine kräftige Gasflamme (zweckmässig ist ein Gasgebläse) langsam zum Glühen gebracht, wobei der Salmiak entweicht und das Chlorlithium wasserfrei zurückbleibt. Dieser Weg empfiehlt sich aus dem Grunde, weil durch Erhitzen des wasserhaltigen Chlorids, ähnlich wie beim wasserhaltigen Chlormagnesium, das Hydratwasser in der Hitze das Chlorid zerlegt.

Das mit diesen Vorsichtsmaassregeln dargestellte Chlorlithium ist eine leicht schmelzbare Masse, die nach dem Erkalten einen krystallinisch blättrigen, in Wasser völlig und leicht löslichen Kuchen bildet. — Mit diesem Materiale wurde zunächst das

Aethylalkoholat

in folgender Weise bereitet:

Reiner, durch Destillation mit Natriummetall von den letzten Spuren anhaftenden Wassers befreiter Aethylalkohol wird in ein weites, durch einen weichen Kork luftdicht abgeschlossenes Reagenzglas gebracht, und in den Alkohol das in kleine Stücke zertheilte Chlorid nach und nach eingetragen.

Die Vereinigung beider Körper erfolgt unter so starker Erwärmung, dass auf eine Abkühlung mit Wasser Bedacht genommen werden muss. Man fügt das Chlorid dem Alkoholate in solchen Mengen zu, als bei der Siedetemperatur der Lösung davon aufgenommen wird.

Die so erhaltene, etwas durch Lithiumoxyd getrübte Flüssigkeit lässt man in der Wärme durch Absetzen sich klären und sie sodann (am besten in einem grossen Wasserbade) langsam erkalten. Wegen der Löslichkeit des Alkoholats in überschüssigem Alkohol ist man meistens benöthigt,

die für die Krystallisation erforderliche Abkühlung durch Eis oder eine Kältemischung zu bewirken. — Durch diese Procedur erhält man in der abgeklärten Flüssigkeit Krystallkrusten des Alkoholats. Um dieselben zu isoliren, giesst man die trübe Mutterlauge ab, schabt die feste Masse aus dem Glase heraus, presst sie schnell mit Fliesspapier ab und bringt sie dann in ein gut verschliessbares Glas.

Die so dargestellte Verbindung bildet farblose, durchsichtige, prismatische, fettglänzende Krystallaggregate. Dieselben sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Partikel derselben auf Wasser gebracht, schwimmen auf der Oberfläche und gerathen, indem sie sich lösen, in heftig drehende Bewegung.

Die Substanz hat den adstringirenden Geschmack des Chlorlithiums.

Die Analyse dieses Körpers wurde auf zwei verschiedene und zu dem gleichen Resultate führende Weisen ausgeführt: einerseits durch Erhitzen einer gewogenen Quantität der Substanz bis zur Verflüchtigung des gebundenen Alkohols, andererseits durch Ermittelung des Chlorgehalts einer gekannten Menge der gedachten Verbindung.

Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

1,479 Grm. Substanz hinterliessen 0,276 Grm. trocknes Chlorlithium, entsprechend 15,60 % Chlor.

1,440 Grm. Substanz hinterliessen 0,273 Grm. trocknes Chlorlithium, entsprechend 15,88 % Chlor.

Bei der zweiten Art der Analyse, wobei das Chlor durch Silberlösung bestimmt wurde, ergaben:

1,361 Grm. Substanz 0,858 Grm. Chlorsilber, entsprechend 15,58 pCt. Chlor.

Hieraus berechnet sich die atomistische Zusammensetzung $LiCl + 4(C_2H_5OH)$, welche Verbindung 15,67 % Chlor erfordert.

Dieses Alkoholat enthält die gleichen Atome Aethylalkohol, als das Hydrat Wasseratome enthält.

Chlorlithiummethylat.

Der Methylalkohol verbindet sich, wie der Aethylalkohol, unter starker Erwärmung mit dem Chlorlithium und bildet

damit eine krystallisirbare Verbindung. Die Reindarstellung derselben bietet aber ungleich grössere Schwierigkeiten, als die Darstellung der entsprechenden Aethylverbindung.

Zur Gewinnung derselben wird in sorgfältig durch Destillation mit metallischem Natrium entwässerten Methylalkohol das Chlorlithium wiederum in Gestalt kleiner Stückchen eingetragen, wobei die Vereinigung unter starker Erhitzung erfolgt. Die gesättigte, etwas festes Chlorlithium enthaltende Flüssigkeit wird nach klarem Abgiessen auf -15^0 bis 16^0 erkaltet, wobei sich nun erst Krystalle bilden, die in der Mutterlauge leicht zerfliessen und bei gewöhnlicher Temperatur schnell schmelzen. Um sie trocken darzustellen, giesst man die Mutterlauge von den Krystallen ab und presst letztere schnell zwischen Fliesspapier.

Die so bereitete krystallinische Masse ist höchst zerfliesslich und sehr leicht schmelzbar, so dass sie bei warmer Lufttemperatur sogar eine Flüssigkeit bildet.

Ihre Zusammensetzung wurde durch Ermittelung des Chlorgehaltes bestimmt, wobei sich folgendes Resultat ergab:

2,167 Grm. Substanz lieferten 2,264 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25,82 % Chlor.

1,222 Grm. Substanz lieferten 1,281 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25,91 % Chlor.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $LiCl + 3(CH_3OH)$, nach welcher die Menge des Chlorgehaltes sich auf 25,63 % beziffert.

Chlormagnesiumalkoholat.

Das für diese und die folgende Verbindung erforderliche wasserfreie Chlormagnesium wurde durch Glühen des völlig getrockneten Doppelsalzes von Chlormagnesium und Salmiak hergestellt.

Obschon bei dieser Procedur alle Vorsichtsmaassregeln beachtet worden sind, konnte doch nur ein Schmelzkuchen des Chlorids erhalten werden, welcher zwar nicht erhebliche, aber doch immerhin wahrnehmbare Mengen von Magnesia (in Alkohol unlöslich) hinterliess.

Bei der Herstellung dieser Verbindung wurde im Uebrigen in analoger Weise, wie bei der Lithiumverbindung, ver-

fahren. In reinem wasserfreien Alkohol wurde das zerstückelte Chlormagnesium portionsweise eingetragen, und die dabei auftretende starke Erwärmung durch Abkühlung vermindert. Zu hohe Temperatur nämlich bewirkt leicht, wie auch bei der Lithiumverbindung, eine Zersetzung unter Abscheidung von Oxyd. Die bei mässiger Erwärmung noch einen unlöslichen Bodensatz von Chlormagnesium enthaltende Flüssigkeit wird durch Absetzenlassen von der stets sich aussondernden Magnesia befreit und sodann, etwa durch Wasser, auf die Lufttemperatur erkaltet.

Am Rande des Gefässes entstehen dann fett glänzende Krystallaggregate, die im Wasser sich leicht lösen und an der Luft schnell zerfliessen. Auch sie gerathen, auf Wasser gebracht, in die oben erwähnte kreisende Bewegung. Im Uebrigen zeigt dieses Salz den Charakter des bekanntlich leicht zerfliesslichen Chlormagnesiums.

Die Analyse wurde durch Ermittlung der Menge des Chlorsilbers ausgeführt, welche sich aus der Lösung einer bekannten Menge des Alkoholats mit Silbernitrat abgeschieden hatte. Dabei ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

1,149 Grm. Substanz lieferten 0,885 Grm. Chlorsilber, entsprechend 19,04 % Chlor, 0,339 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 6,38 % Magnesium.

0,941 Grm. Substanz lieferten 0,710 Grm. Chlorsilber, entsprechend 18,68 % Chlor, 0,277 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 6,36 % Magnesium.

Demnach berechnet sich die Formel:

$$Mg\,Cl_2 + 6\,(C_2H_5OH).$$

Diese Verbindung erfordert:

Chlor	19,13
Magnesium	6,46

Chlormagnesiummethylat.

Der Darstellung des Chlormagnesiummethylats treten, wie auch der Bereitung des Chlorlithiummethylats, entschieden grössere Schwierigkeiten, als der Herstellung der entsprechenden Aethylate entgegen. Dieselben beruhen in der geringeren Neigung der Methylate, zu krystallisiren und auf diese Weise sich von den Mutterlaugen zu isoliren. Eine

andere Schwierigkeit hat ihren Grund in der leichten Zersetzbarkeit dieser Methylate. Bei denselben macht sich nämlich durch Erwärmen eine Einwirkung des Alkohols auf das Chlorid geltend, wobei sich unter Abscheidung von Oxyd Chlormethyl bildet. Bei Vermeidung zu starker Erwärmung indessen kann man diesen Nebenprocess doch derart einschränken, dass die bezügliche Verbindung in Aggregaten, wenn auch von kleinen Krystallen, darstellbar ist, die sich nun durch Abpressen mit Fliesspapier isoliren lassen.

Auf diese Weise erhielt ich das Magnesiummethylat als eine in Blättern krystallisirende, fettglänzende, weiche und sehr zerfliessliche Masse, deren Zusammensetzung durch Ermittelung ihres Chlorgehaltes, so wie ihres Gehaltes an Magnesia, festgestellt worden ist.

Dabei ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

0,481 Grm. Substanz lieferten 0,465 Grm. Chlorsilber, entsprechend 23,92 % Chlor, 0,185 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 8,30 % Magnesium.

0,329 Grm. Substanz lieferten 0,319 Grm. Chlorsilber, entsprechend 23,97 % Chlor, 0,124 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 8,16 % Magnesium.

Hieraus ergiebt sich annäherungsweise die Zusammensetzung:

$$Mg\,Cl_2 + 6\,(CH_3\,OH),$$

welche Verbindung erfordert:

Chlor	24,73 %
Magnesium	8,36 „

Ausser den oben beschriebenen Chloridalkoholaten habe ich auch noch Alkoholate von Bromverbindungen, so vom Bromcadmium, ferner Alkoholate der Chloride von Schwermetallen, wie des Chlorzinks und Chlorkupfers, auch deren Bromide, hergestellt.

Die Beschreibung dieser Verbindungen werde ich mit der Darlegung der Resultate einer Untersuchung über die Alkoholverbindungen von salpetersauren Salzen mittheilen, welche bis jetzt noch nicht zum Abschluss gekommen ist.

Berlin, im Juni 1879.

Elektrolytische Versuche;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass gewisse, im lebenden Organismus beobachtete chemische Umwandlungen nicht lediglich auf Oxydations- oder Reductionsprocessen beruhen, sondern auf beiden, habe ich mich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche gestattet, in ein und derselben Flüssigkeit Oxydation und Reduction in schneller Aufeinanderfolge vorzunehmen. Zu diesem Ziele bin ich gelangt, indem ich in die betreffende Lösung die beiden Elektroden einer Batterie von 4—6 Grove'schen Elementen eintauchte und mit Hülfe eines in die Leitung eingeschalteten, selbstthätigen Commutators die Stromrichtung in der Flüssigkeit fortwährend änderte. Jede Elektrode war demnach bald positiv, bald negativ, und an ihrer Oberfläche trat daher bald Sauerstoff, bald Wasserstoff in statu nascendi auf, welche sodann ihre eigenthümliche Wirkung auf die in der Lösung befindlichen Substanzen äussern konnten. Gleich die ersten Versuche mit dieser Methode gaben mir bemerkenswerthe Resultate, welche ich im Folgenden kurz andeuten will, während ich mir die weitere Fortsetzung derselben und die nähere Darlegung meiner eigentlichen Ziele für später vorbehalte. Ich unterwarf zunächst eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak (die gewöhnliche, als Reagens benutzte, welche also auch carbaminsaures Ammoniak enthält) in der angegebenen Weise der Elektrolyse unter Anwendung von Platinelektroden; die Gasentwicklung an letzteren war lebhaft, eine Temperaturerhöhung machte sich nicht bemerklich, und als nach ca. 8stündiger Dauer des Versuchs die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft wurde, krystallisirte ein Salz in schönen, weissen Nädelchen heraus. Dasselbe

enthält sehr viel Platin (64,69 %) und ist ein Salz einer Platinbase; seine Zusammensetzung konnte indessen wegen Mangels an Material noch nicht endgültig festgestellt werden. Seine Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure einen hellgrünen, mit Salpetersäure einen himmelblauen krystallinischen Niederschlag. Hiernach löst sich also das Platin unter den angegebenen Versuchsbedingungen ganz erheblich in kohlensaurem Ammoniak auf, in 10 Stunden etwa 0,1 Grm. Als darauf zur Controle eine Lösung des genannten Ammonsalzes auf gewöhnliche Art und Weise der Elektrolyse unterworfen wurde, fand es sich, dass die Flüssigkeit, welche sich während des Versuchs sehr stark erhitzt hatte, gar kein Platin gelöst enthielt, und dass nur eine ganz geringe Wanderung von Platin (ca. 0,002 Grm.) von der Anode zur Kathode stattgefunden hatte.

Nach diesen Ergebnissen musste sich die Frage aufdrängen, ob nicht auch die Schnelligkeit, mit welcher der Stromwechsel erfolgt, von Einfluss auf das Endresultat sein werde, und in der That zeigte es sich, dass bei langsamem Gange des Commutators die Temperatur der Flüssigkeit steigt, ohne dass sich jedoch ein Niederschlag abschiede, während bei gleichzeitiger Abkühlung unter diesen Umständen ein reichlicher krystallinischer Niederschlag entsteht, welcher ebenfalls ein Salz einer Platinbase darstellt, aber weniger Platin (38,6 %) enthält, als die erst beschriebene Verbindung, auch mit concentrirter Salzsäure kein hellgrünes Krystallpulver, sondern fast farblose, mikroskopische Nädelchen giebt.

Schliesslich möchte ich noch eine Beobachtung erwähnen, welche zeigt, dass die neue Methode der Elektrolyse auch bei organischen Substanzen interessante Resultate zu geben verspricht. Als nämlich eine mit phosphorsaurem Natron versetzte Traubenzuckerlösung elektrolysirt wurde unter Anwendung sehr grosser Platinelektroden, welche durch eine Scheibe Filtrirpapier vor gegenseitiger Berührung geschützt waren, fand sich nach Beendigung des Versuchs das Platin an den Stellen, wo das Papier aufgelegen hatte, mit einem

bräunlichen, durchscheinenden, sich leicht in grossen Blättern ablösenden Ueberzuge bedeckt, welcher beim Verbrennen erhebliche Mengen Platin zurückliess, dessen eigentliche Natur aber erst noch durch weitere Versuche ergründet werden muss.

Leipzig, im September 1879.

Die obigen, höchst interessanten Beobachtungen Drechsel's legen die Frage nahe, wie Salze und Salzlösungen anorganischer und organischer Säuren sich gegen kräftige galvanische Ströme bei raschem Polwechsel verhalten, ob z. B. in der wässrigen Lösung von essigsaurem Kali Zersetzung ohne gleichzeitige Oxydation erfolgt etc. Da Professor Drechsel seine Arbeit nach dieser Richtung hin nicht auszudehnen beabsichtigt, so habe ich mir vorgenommen, meine früheren elektrolytischen Versuche wieder aufzunehmen, und das Verhalten einer Reihe von Salzen gegen den galvanischen Strom unter raschem Pol- resp. Stromwechsel zu studiren. H. Kolbe.

Ueber einige Derivate der Propionsäure;

von

B. Freytag.

(Vorläufige Mittheilung.)

Erhitzt man Sulfoharnstoff und Monochlorpropionsäureäther im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf ca. 100° im Wasserbade, so krystallisirt nach dem Erkalten eine Verbindung aus, welcher nach der Analyse die Zusammensetzung des salzsauren Lactylsulfoharnstoffs zukommt:

$$CS\begin{cases}NH-C_2H_4\\NH-CO\end{cases}.HCl.$$

Mit Platinchlorid giebt die wässrige Lösung eine krystallinische, in Wasser schwer lösliche Doppelverbindung.

Behandelt man den salzsauren Lactylsulfoharnstoff mit Wasser, befreit die nach dem Einengen der Lösung anschiessenden Krystalle sorgfältig von der Mutterlauge und krystallisirt sie mehrere Male aus Wasser oder Alkohol um, so sind sie chlorfrei; der entstandene Körper ist reiner Lactylsulfoharnstoff:

$$CS\begin{cases}NH-C_2H_4\\NH-CO\end{cases}.$$

Der Lactylharnstoff sollte zur Gewinnung der Isosulfocyanpropionsäure dienen; ich stiess dabei aber auf unerwartete Schwierigkeiten. Später bei ausführlicher Beschreibung der Versuche werde ich hierauf zurückkommen.

Sulfoharnstoff wird von Propionsäureanhydrid beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche, mehrfach umkrystallisirt, die Zusammensetzung des Propionylsulfoharnstoffs: $CS\begin{cases}NH_2\\NH-C_3H_5O\end{cases}$ besitzt.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung.

Erhitzt man gleiche Moleküle Schwefelcyankalium und α-Monochlorpropionsäureäther im Rohre 4—5 Stunden lang auf 150—160°, so tritt folgende Umsetzung ein:

$$CH_3\text{-}CH\text{-}Cl\text{-}COOC_2H_5 + KSCN = KCl + CH_3\text{-}CHSCN.COOC_2H_5.$$

Der erzeugte Rhodanpropionsäureäther, für sich

nur unter Zersetzung destillirbar, lässt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen.

Auf analoge Weise erhielt ich auch den Amyläther der Rhodanpropionsäure. Die Beschreibung der Eigenschaften dieser Aether, sowie ihrer Zersetzungsproducte mit Säuren soll später ausführlich folgen; ich erwähne aber schon hier, dass mir die beabsichtigte Darstellung der reinen Sulfocyanpropionsäure aus diesen Aethern nicht gelungen ist.

Weitere Versuche habe ich mit dem aus propionsaurem Kalk dargestellten Diäthylketon begonnen; durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure entsteht eine Oxycapronsäure, welche ich mit der von Frankland und Duppa auf andere Weise gewonnenen zu vergleichen beabsichtige.

Da das genaue Studium der angeführten Verbindungen voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so sehe ich mich zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlasst, um meine Arbeiten ungestört fortsetzen zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1879.

Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole;

in Erwiderung auf Versuche von Herrn Peter Claesson.

In dem am 8. Mai dieses Jahres erschienenen Hefte dieses Journals hat Herr Peter Claesson eine Abhandlung „über die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols" veröffentlicht, in welcher Arbeiten von mir einer so scharfen Kritik ausgesetzt werden, dass ich es mir nicht versagen darf, einige Worte der Abwehr und Richtigstellung darauf zu erwidern.

Meine in Rede stehende Arbeit erschien zuerst als vorläufige Mittheilung in den Berichten der deutschen

chemischen Gesellschaft (Bd. **9**, S. 1334) und später ausführlicher in diesem Journal ([2] **15**, 23). Sie enthält hauptsächlich eine neue Darstellungsweise von Sulfurylchlorid und die Einwirkung dieses Körpers auf eine Reihe von Alkoholen. Ich zeigte, dass durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol der Körper $SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$ entsteht, studirte das Verhalten dieses Körpers und fand, dass weitere Mengen von Alkoholen denselben unter Abspaltung von Salzsäure in neutralen Schwefelsäureäther zersetzten. Dieses letztere Resultat hat Herr Peter Claesson nicht erhalten. Derselbe knüpft an diese Abweichung der Versuchsergebnisse eine Polemik, durch welche er, weit über das Maass des Sachlichen hinausgehend, auch die persönliche Zuverlässigkeit des Autors selbst in Frage stellt.

Wenn Jemand, wie Herr Peter Claesson, seine wissenschaftliche Genugthuung wesentlich darin findet, die Arbeiten Anderer einer corrigirenden Revision zu unterwerfen, so muss er vor allen Dingen die von ihm kritisirten Arbeiten genau lesen und dann unter denselben Bedingungen arbeiten, wie diejenigen sind, unter denen die von ihm revidirten Arbeiten ausgeführt wurden. Herr Peter Claesson hat aber diesen selbstverständlichen Pflichten des Kritikers in keiner Weise entsprochen.

Ueber das Aethylschwefelsäurechlorid, oder, wie es Herr Peter Claesson nennt, den Chlorsulfonsäureäther sagt er selbst (S. 246): „Kuhlmann, Williamson und von Purgold haben ihn als Hauptproduct erhalten bei der Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid, M. Müller aus Aethylen und Chlorsulfonsäure und schliesslich Behrend aus Sulfurylchlorid und Alkohol. Ich habe die Methode Müller's als die einfachste angewendet.“ Mit diesem Müller'schen Product der Einwirkung von C_2H_4 auf $SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ macht Herr Claesson seine Untersuchungen und gelangt zu den Resultaten, die von den meinigen allerdings

abweichen. Er bestätigt vielmehr Müller's[1]) Angaben über die Reactionen des fraglichen Körpers und sagt: „Diesen Aufsatz (den von Müller nämlich) scheint Behrend nicht gekannt zu haben, sonst wäre wohl niemals seine Arbeit zu Tage gefördert worden.“ In meiner Arbeit (dies. Journal [2] **15**) sage ich aber wörtlich auf Seite 30: Das Aethylschwefelsäurechlorid wurde zuerst von Kuhlmann im Jahre 1840 durch Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid dargestellt. Th. von Purgold bezeichnete es später als Chlorschwefelsäureäther und studirte seine Eigenschaften näher. Einen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung erhielt auch Max Müller, indem er Aethylen in Sulfuryloxychlorid leitete, doch hat der von ihm beschriebene Körper so wesentlich andere Eigenschaften, dass die Vermuthung, es liege eine isomere Verbindung vor, wohl berechtigt erscheinen dürfte.“

Nach dem soeben Erörterten ist es wohl unnöthig, näher auf die Claesson'schen Ausführungen einzugehen. Herr Claesson hat unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet, hat sogar andere Körper zur Einwirkung auf einander in Händen gehabt, als ich, und hat daher andere Producte erhalten, was eben durchaus nicht wunderbar ist.

Halle a/S., im September 1879.

Dr. Paul Behrend.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 227.

Ueber die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen;

von

E. Schulze und **J. Barbieri.**

Die in den Samen abgelagerten Eiweissstoffe spielen bekanntlich eine wichtige Rolle während des Keimungsprocesses; sie dienen, ebenso wie die neben ihnen sich vorfindenden stickstofffreien Substanzen (Stärkemehl, fettes Oel etc.) zur Ernährung des aus dem Embryo sich entwickelnden Keimlings, welcher anfangs nicht die Fähigkeit besitzt, auf Kosten von Kohlensäure und Wasser organische Substanz zu produciren.

Ueber die Umwandlungen, welche diese Reservestoffe während der Keimung erleiden, hat man sich Aufschluss zu verschaffen gesucht, indem man Samenkörner von bekannter Zusammensetzung keimen liess und nach einiger Zeit wieder untersuchte.

Die ersten in solcher Weise ausgeführten Arbeiten haben hauptsächlich über die Umwandlungen der stickstofffreien Reservestoffe Aufschluss gegeben. Es wurde nachgewiesen, dass der Gehalt an Stärkemehl und fettem Oel in den keimenden Samen fortwährend abnimmt, dass statt derselben Zucker, Dextrin, Cellulose etc. auftreten; dass gleichzeitig unter Mitwirkung des von aussen aufgenommenen Sauerstoffs beträchtliche Quantitäten von Kohlensäure und Wasser gebildet werden, welche wohl ohne Zweifel durch Oxydation stickstofffreier Substanzen entstehen.

Ueber die Metamorphosen der stickstoffhaltigen Samenbestandtheile dagegen haben die ältesten Untersuchungen — z. B. diejenigen von Boussingault über die Keimung der Maiskörner, von Peters über die Keimung der Kürbissamen — fast gar keinen Aufschluss geliefert; höchstens liess sich aus den bei der Analyse der Keimlinge erhaltenen Zahlen der Schluss ableiten, dass ein Theil der unlöslichen Eiweisskörper während der Keimung in Lösung übergeführt werde. Später hat man aber in vielen Keim-

pflanzen ein Product nachgewiesen, welches unzweifelhaft einem Zerfall von Eiweissstoffen entstammt, nämlich das Asparagin. Die von Hartig, Beyer u. A. schon vor längerer Zeit darüber gemachten Beobachtungen sind neuerdings namentlich von Pfeffer[1]) ergänzt worden. Auch hat Sachsse[2]) eine Methode angegeben, welche zur quantitativen Bestimmung dieses Amids in den Keimlingen verwendet werden kann. Sie gründet sich darauf, dass Asparagin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sehr rasch und vollständig unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure und Ammoniak zerfällt. Aus der Menge des letzteren (welche sich nach Sachsse's Vorschlage mit Hülfe des Knop'schen Azotometers bequem bestimmen lässt) kann man die vorhanden gewesene Asparaginmenge berechnen — vorausgesetzt, dass nicht neben Asparagin andere Körper sich vorfanden, welche gleichfalls beim Erhitzen mit Säuren unter Bildung von Ammoniaksalzen zersetzt werden.

In besonders grosser Menge tritt das Asparagin bei der Keimung der Papilionaceen auf, z. B. in den Bohnen-, Erbsen-, Wicken- und Lupinenkeimlingen. Sachsse[3]) fand in den aus 100 Thln. lufttrockner Erbsen erhaltenen Keimlingen nach 15tägiger Keimung 2,50—2,68 Thle., nach 24tägiger Keimung 6,94—7,04 Thle. Asparagin vor. In Lupinenkeimlingen beträgt nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit W. Umlauft[4]) ausführte, der Asparagingehalt nach 12tägiger Keimung etwa 20 pCt., nach 15tägiger Keimung 25 pCt. der Trockensubstanz. Die betreffenden Zahlen wurden nach der oben erwähnten Sachsse'schen Methode erhalten; die aus den wässrigen Extracten der Lupinenkeimlinge durch Krystallisation abscheidbaren Asparaginmengen blieben aber nur um 1—2 pCt. hinter den nach Sachsse's Verfahren gefundenen zurück — was man als einen Beweis dafür betrachten kann, dass dieses

---

[1]) Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **8**, 530.
[2]) Landwirthsch. Versuchsstationen **16**, 61.
[3]) Daselbst **17**, 88.
[4]) Landw. Jahrbücher **5**, 849.

Verfahren wirklich richtige Zahlen liefert, und dass in den Lupinenkeimlingen andere, durch Salzsäure unter Ammoniakabspaltung zersetzbare Körper neben dem Asparagin höchstens in ganz geringer Menge vorhanden sind.

Das Asparagin war lange Zeit hindurch das einzige Eiweisszersetzungsproduct, dessen Auftreten in Keimpflanzen man beobachtet hatte. Im Jahre 1874 entdeckte aber v. Gorup-Besanez[1]), dass in den Wickenkeimlingen neben Asparagin Leucin als constantes Product vorkommt.

In manchen Keimlingen hat man vergeblich nach Asparagin gesucht, so z. B. in denen vom Kürbis. Als Dessaignes und Chantard[2]) einen aus solchen Keimlingen dargestellten wässrigen Extract auf ein geringes Volum verdunsteten und zur Krystallisation hinstellten, erhielten sie keine Ausscheidung von Asparagin; zu demselben Resultat gelangten Sabanin und Laskovsky[3]). Auch Pfeffer vermochte vermittelst einer zum mikrochemischen Nachweis des Asparagins im Pflanzengewebe geeigneten Methode[4]) den genannten Stoff nicht in den Kürbiskeimlingen aufzufinden.

Einige von Sabanin und Laskovsky mitgetheilte Beobachtungen deuteten schon darauf hin, dass in den Kürbiskeimlingen statt des Asparagins ein anderes Eiweisszersetzungsproduct enthalten sei. Um die Asparaginmenge zu bestimmen, welche in solchen Keimlingen in maximo enthalten sein konnte, wendeten die genannten Forscher die früher beschriebene Sachsse'sche Methode an: sie bestimmten die Ammoniakmenge, welche beim Kochen eines Keimpflanzenextractes mit Salzsäure sich bildete. Dieselbe betrug bei 17tägigen Keimpflanzen 0,51 pCt. der Keimpflanzen-Trockensubstanz. Wäre dieses Ammoniak ausschliesslich aus Asparagin abgespalten worden, so hätten die Keimpflanzen etwa 4 pCt. dieses Stoffs enthalten müssen; in diesem Falle hätten sich aber höchst wahrscheinlich aus

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 146.
[2]) Gmelin's Handbuch der Chemie **5**, 359.
[3]) Landw. Versuchsstationen **18**, 405.
[4]) Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **8**, 560.

den Extracten Asparaginkrystalle gewinnen lassen. Denn das Asparagin ist ausgezeichnet durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit; die Extracte aus asparaginhaltigen Pflanzen liefern nach unseren Erfahrungen nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum fast immer Asparaginkrystalle, auch wenn der Gehalt des Rohmaterials an diesem Stoff nur wenige Procente beträgt.[1]) Da nun im vorliegenden Falle die Abscheidung nicht gelang, so konnte man vermuthen, dass die Kürbiskeimlinge statt des Asparagins ein anderes durch Salzsäure zersetzbares Amid enthalten.

Die einzige derartige Substanz, welche bisher ausser Asparagin in den Pflanzen vorgefunden wurde, ist ein Amid der Glutaminsäure; dasselbe findet sich nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit A. Ulrich[2]) ausführte, in den Runkelrüben. Es liess sich nicht durch Krystallisation gewinnen, weil es vermuthlich zu leicht löslich in Wasser und daher von den beigemengten Substanzen nicht zu trennen ist; aus dem zuvor mit Salzsäure gekochten Rübensafte konnte aber die beim Zerfall der genannten Verbindung entstandene Glutaminsäure durch Ausfällung mit Bleiacetat und Alkohol abgeschieden werden. Wie das im Saft ursprünglich vorhandene Glutaminsäureamid zusammengesetzt ist, lässt sich nicht mit Sicherheit angeben; es ist aber wohl das Wahrscheinlichste, dass dasselbe eine dem Asparagin analoge Verbindung, also Glutamin $= C_5H_8NO_3\text{-}NH_2$ ist; und mit diesem Namen wollen wir es im Folgenden stets bezeichnen.

Da nun bekanntlich Glutaminsäure als constantes Product neben Asparaginsäure entsteht, wenn man Eiweissstoffe durch Kochen mit Säuren oder mit Barytwasser zersetzt, so lag die Vermuthung nahe, dass in den Kürbiskeimlingen statt des Asparagins oder neben demselben Glutamin als Eiweisszersetzungsproduct entstehe.

---

[1]) Ist die vorhandene Asparaginmenge sehr gering, so empfiehlt es sich, die Extracte, ehe man sie zur Krystallisation eindampft, durch Ausfällen mit Bleiessig zu reinigen, oder sie der Dialyse zu unterwerfen und nur das Diffusat einzudunsten.

[2]) Landw. Versuchsstat. **20**, 193.

Der Befund bestätigte die Richtigkeit dieser Vermuthung; aus den mit Salzsäure gekochten Extracten liess sich ohne Schwierigkeit Glutaminsäure abscheiden; und zwar erhielten wir diese Säure in nicht unbeträchtlicher Menge, wie die weiter unten folgenden Angaben beweisen werden.

Es möge hier gleich erwähnt werden, dass v. Gorup-Besanez später nach der gleichen Methode das Vorkommen von Glutamin in den Wickenkeimlingen nachgewiesen hat.[1]) Da diese auch eine geringe Menge von Tyrosin zu enthalten scheinen (denn das aus ihnen abgeschiedene Rohleucin gab stets Tyrosinreaction), so konnte v. Gorup-Besanez aus seinen Untersuchungen die Schlussfolgerung ziehen, dass der Eiweisszerfall in keimenden Wicken chemisch mit der Zersetzung, welche die Eiweissstoffe ausserhalb des Organismus unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien erleiden, übereinzustimmen scheine.

Zu der gleichen Schlussfolgerung sind wir für die Kürbiskeimlinge gelangt; denn wir haben in denselben neben Glutamin auch noch Asparagin, Leucin und Tyrosin nachweisen können. Ganz kurze Mittheilungen über diesen Befund haben wir früher schon in den Berichten d. deutsch. chem. Gesellschaft[2]) veröffentlicht; möge es uns gestattet sein, im Folgenden die Resultate unserer Untersuchungen ausführlicher darzulegen.

Die Hauptbestandtheile der ungekeimten Kürbissamen sind Eiweissstoffe und fettes Oel; alle übrigen Bestandtheile (Cellulose, Mineralstoffe etc.) machen zusammen nur 12—14 pCt. der Samentrockensubstanz aus. Die Eiweissstoffe sind in Form von sog. Proteïnkörnern vorhanden. Wenn man die Samen zerkleinert und mit Aether behandelt, so fallen — während das fette Oel in Lösung geht — die Proteïnkörner zum Theil aus den Zellen heraus und sammeln sich am Boden des Gefässes als weisse, fein-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 780.
[2]) Daselbst **11**, 710 u. 1233.

pulverige Schicht an; durch Abschlämmen kann man sie fast vollständig von den übrigen in Aether unlöslichen Samenbestandtheilen trennen. Nach den Untersuchungen, welche durch den Einen von uns früher ausgeführt und in diesem Journal[1]) veröffentlicht worden sind, gehören die Eiweissstoffe der Kürbissamen zu den Globulinen (nach der von Hoppe-Seyler gegebenen Eintheilung der Eiweisssubstanzen); sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen in 10procentiger Kochsalzlösung. Trägt man in diese Lösung Steinsalzstücke ein, so fällt eine sehr geringe Menge eines Eiweissstoffes (Pflanzenmyosin nach Th. Weyl's Bezeichnung) nieder; aus dem Filtrat kann man durch Verdünnen mit Wasser die Hauptmasse der gelösten Substanz (Pflanzenvitellin) niederschlagen. Auch nach Ritthausen's Methode (Ausziehen der zerkleinerten, zuvor entfetteten Samen mit höchst verdünnter Kalilauge in der Kälte und Ausfällen der in Lösung gegangenen Substanzen durch Essigsäure u. s. w.) lassen sich die Eiweissstoffe der Kürbissamen leicht rein gewinnen. Ein nach letzterem Verfahren dargestelltes Präparat stimmte in seiner Elementarzusammensetzung mit dem nach Weyl's Angaben erhaltenen Vitellinpräparat fast vollständig überein. Für die aschefreie Substanz ergaben sich im Mittel aus allen Analysen folgende Zahlen:

C	=	51,52 %	
H	=	7,53 „	
N	=	18,03 „	(bestimmt nach der Methode von Dumas)
S	=	0,56 „	
O	=	22,36 „	
		100,00 %	

Beim Extrahiren der zerkleinerten Samen oder des beim Entfetten derselben bleibenden Rückstandes mit reinem Wasser ging nur eine relativ geringe Menge von Eiweissstoffen in Lösung. Die so gewonnenen Extracte gaben beim Erhitzen auf 100° nur eine schwache Trübung, kein Coagulum (Albumin schien also nicht vorhanden zu sein); Essigsäurezusatz brachte dagegen eine flockige Fällung hervor.

[1]) [2] 18, 102.

Da es das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die Producte der Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen zu ermitteln, so erschien es wünschenswerth zu prüfen, ob schon in den ungekeimten Samen „nicht eiweissartige“ Stickstoffverbindungen enthalten sind. Zu diesem Zwecke entfetteten wir die zerkleinerten Samen durch Aether[1]), extrahirten den Rückstand mit kaltem Wasser, befreiten die Extracte (welche sich nach halbstündigem Einleiten von Kohlensäure gut filtriren liessen) möglichst vollständig von den in Lösung gegangenen Eiweissstoffen[2]) und unterwarfen sie dann einer näheren Untersuchung. Die in einem solchen Extract sich vorfindende Stickstoffmenge betrug bei einer der von uns verwendeten Kürbissamensorten (A) nur 0,14 pCt. der Samen-Trockensubstanz (= 2,4 pCt. vom Gesammtstickstoff der Samen); bei einer zweiten Sorte (B) 0,25 pCt. der Samen-Trockensubstanz (= 4,3 pCt. vom Gesammtstickstoff der Samen). Nur etwa die Hälfte dieser Stickstoffmenge gehörte Verbindungen an, welche durch Pergamentpapier zu diffundiren vermochten. Beim Erhitzen der Extracte mit Salzsäure entstand kein Ammoniaksalz; es war also weder Asparagin noch Glutamin in denselben vorhanden. Um auf Amidosäuren zu prüfen, extrahirten wir den entfetteten Rückstand der Samensorte B in der Hitze mit verdünntem Weingeist (von 85 Vol.-Proc.), dunsteten den Extract ein, nahmen den Rückstand in Wasser auf und wendeten auf die Lösung die von Sachsse und Kormann zur Bestimmung des in Amidform vorhandenen Stickstoffs vorgeschlagene Methode[3]) an (welche darin besteht, dass man die betref-

---

[1]) Der beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibende Rückstand erwies sich bei der Verbrennung mit Natronkalk als stickstofffrei.

[2]) Zur Entfernung der Eiweissstoffe wendeten wir die vor Kurzem von F. Hofmeister in der Zeitschr. f. physiolog. Chemie (**2**, 288) angegebene Methode an.

[3]) Landw. Versuchsstat. **17**, 321. Von der Brauchbarkeit dieser Methode haben wir uns durch Controlversuche überzeugt. Wir erhielten sehr befriedigende Resultate bei Anwendung derselben auf Asparagin, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure.

fenden Lösungen unter Luftabschluss mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, den sich entwickelnden Stickstoff über Eisenvitriollösung auffängt und misst, nachdem das beigemengte Stickoxyd durch den Eisenvitriol vollständig absorbirt worden ist). Wir erhielten nach diesem Verfahren eine geringe Stickstoffmenge; sie betrug nur 0,036 pCt. der Samentrockensubstanz.

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass in den ungekeimten Kürbissamen nur ein sehr geringer Bruchtheil des Gesammtstickstoffs auf „nicht eiweissartige“ lösliche Verbindungen fällt, und dass sich unter denselben Amide jedenfalls nur in fast verschwindender Menge vorfinden.

Der Gesammtstickstoff der untersuchten Kürbissamen betrug 5,96, resp. 5,73 pCt. Subtrahiren wir davon die in den eiweissfreien Extracten vorgefundenen Stickstoffmengen (0,14 resp. 0,25 pCt.) und berechnen den Rest auf Eiweissstoffe[1]), so ergeben sich die folgenden Zahlen, welche wir mit den für den Fettgehalt der Samen gefundenen Werthen zusammenstellen:

	Sorte A.	Sorte B.
Gehalt an Eiweissstoffen	34,2 %	32,2 %
„ „ Fett	52,0 „	53,6 „

Zur Darstellung der Keimlinge liessen wir die Samen auf feuchtem Filtrirpapier keimen, bis die Würzelchen hervorgebrochen waren, und steckten sie dann in mit reinem Flusssand gefüllten Holzkästen auf. Die letzteren wurden in einem Raume, welcher eine ziemlich constante, nicht unter 25° sinkende Temperatur besass, bei Lichtabschluss aufgestellt. Die Keimlinge entwickelten sich rasch; in Folge des Etiolements nahm das hypocotyle Glied eine sehr bedeutende Länge an (dasselbe maass bei 15—16tägigen Keim-

[1]) Unter der Annahme, dass der Stickstoffgehalt der Eiweissstoffe 17 Proc. betrug. Aus den Resultaten, welche wir bei Verbrennung des Kürbiseiweisses mit Natronkalk erhielten, leitete sich nämlich für den Stickstoffgehalt desselben diese Zahl ab; und es erschien als das Correkteste, dieselbe der obigen Berechnung zu Grunde zu legen, weil auch der Stickstoffgehalt der Samen nach der Natronkalkmethode bestimmt worden war.

lingen 20—24 Cm.). Die Keimlinge wurden z. Th. in frischem Zustande verarbeitet, z. Th. zuvor bei mässiger Wärme (60—70°) ausgetrocknet.

Was zunächst den Nachweis des Glutamins in den Keimlingen betrifft, so wurde derselbe in folgender Weise ausgeführt: Getrocknete Keimlinge wurden zerrieben und mit 50procentigem Weingeist ausgekocht, der Extract bis zur Verflüchtigung des Weingeistes eingedampft und mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und mehrere Stunden lang gekocht. Dann versetzten wir dasselbe mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss, filtrirten das abgeschiedene Chlorblei ab, dampften das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und vermischten es mit einem grossen Ueberschuss von Weingeist. Es schied sich ein Niederschlag von Bleisalzen aus, welcher abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde durch feuchtes Silberoxyd von Salzsäure befreit und auf ein geringes Volum verdunstet. Nach dem Erkalten erfolgte eine Ausscheidung eines Krystallmehls oder von Krystallkrusten, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die so gewonnene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2150 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer 0,3195 Grm. CO_2 und 0,1300 Grm. H_2O.

2) 0,2300 Grm. Substanz gaben 0,3412 Grm. CO_2 und 0,1305 Grm. H_2O.

3) 0,2710 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,03089 Grm. NH_3 = 0,02544 Grm. N.

	Gefunden.			
	1.	2.	3.	Berechn. für $C_5H_9NO_4$.
C =	40,53	40,46	—	40,81 %
H =	6,71	6,30	—	6,12 „
N =	—	—	9,39	9,52 „
O =	—	—	—	43,55 „

Die vorstehenden Zahlen beweisen, dass die aus den

Kürbiskeimlingen abgeschiedene Säure die Zusammensetzung der Glutaminsäure besass. Dass sie mit letzterer Verbindung nicht etwa bloss isomer, sondern identisch war, ergab sich aus einer Vergleichung mit den aus Eiweissstoffen und aus Runkelrüben von uns dargestellten Glutaminsäurepräparaten. Was zunächst die Krystallform der fraglichen Säure betrifft, so erhielten wir beim Umkrystallisiren des Rohproductes glänzende Tetraëder; rhombische Tetraëder (Sphenoide) bilden aber — wie schon von Ritthausen angegeben worden ist — eine charakteristische Krystallform der Glutaminsäure. Nachdem unsere Säure zur Reinigung in das Kupfersalz übergeführt und aus demselben wieder abgeschieden war, krystallisirte sie in dünnen Blättchen oder Schuppen, welche aber beim Umkrystallisiren zuweilen grössere, stark glänzende tafelartige Krystalle lieferten; ganz das gleiche Verhalten haben wir bei Glutaminsäure anderer Herkunft beobachtet. Eine Auflösung der Krystalle in heisser concentrirter Salzsäure lieferte beim Erkalten eine salzsaure Verbindung in schönen, durchsichtigen Tafeln, welche in ihren Formen der salzsauren Glutaminsäure glichen und, wie diese, in kalter Salzsäure sehr schwer löslich waren. Eine aus dieser salzsauren Verbindung wieder abgeschiedene, vermuthlich sehr reine Probe der Säure schmolz bei 192°, während wir für wiederholt gereinigte Glutaminsäure aus Eiweissstoffen einen Schmelzpunkt von 192—194°, für Glutaminsäure aus Runkelrüben einen solchen von 188—190° gefunden haben.[1]) Wenn die verdünnte Lösung der Säure in der Hitze mit kohlensaurem Kupfer gesättigt und dann eingedunstet wurde, so schied sich das gebildete Kupfersalz schon während des Eindampfens in Form eines schweren hellblauen Krystallpulvers aus, welches im Aussehen dem glutaminsauren Kupfer vollständig glich (dieses charakteristische Salz erscheint unter dem Vergrösserungsglase als aus kurzen,

[1]) Auch Bodenbender und Pauly (Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Ind. in Oestreich-Ungarn) fanden den Schmelzpunkt der Glutaminsäure (aus Rübenmelasse) bei 192—193°, während früher für den Schmelzpunkt derselben niedrigere Zahlen angegeben wurden.

dicken Prismen zusammengesetzt; von dem asparaginsauren Kupfer unterscheidet es sich schon durch sein Aeusseres vollständig).

Die im Vorstehenden gemachten Angaben berechtigen uns, unsere Säure für Glutaminsäure zu erklären. Dass dieselbe in den Keimlingen weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen sich vorfand, ist daraus zu schliessen, dass wir keine Glutaminsäure erhielten, als wir einen Extract aus Kürbiskeimlingen in der früher beschriebenen Weise verarbeiteten, ohne ihn zuvor mit Salzsäure zu kochen. Die letztere Operation war also erforderlich, um die Glutaminsäure durch Bleizucker und Weingeist fällbar zu machen; und da nun beim Erhitzen mit Salzsäure auch ein Ammoniaksalz entstand, so ist anzunehmen, dass die Glutaminsäure in den Keimlingen als Amid vorhanden war. Es gelang uns nicht, dieses Amid als solches zu gewinnen; die Keimpflanzenextracte lieferten keine krystallinischen Ausscheidungen, weder wenn sie direct, noch wenn sie nach vorheriger Reinigung (durch Ausfällung mit Bleiessig etc.) auf ein geringes Volum verdunstet wurden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Glutamin, gleich dem Asparagin, eine schwer lösliche Kupferverbindung giebt; es gelang uns aber nicht, durch Sättigen der glutaminhaltigen Extracte mit Kupferoxydhydrat eine solche zu erhalten.

Die Glutaminsäuremenge, welche aus den Keimlingen gewonnen werden konnte, war nicht bedeutend, wenn die Keimung nur kurze Zeit gedauert hatte (100 Grm. 8tägige Keimlinge lieferten nur einige Decigramme); sie stieg aber beträchtlich bei längerer Keimungsdauer. Bei Verarbeitung 16tägiger Keimlinge haben wir die abscheidbare Quantität möglichst genau zu bestimmen gesucht. Die beim Umkrystallisiren der rohen Glutaminsäure (deren Darstellung in der früher beschriebenen Weise geschah) erhaltenen Krystalle wurden getrocknet und gewogen; aus der Mutterlauge schieden wir die darin noch gelöste Glutaminsäure in Form des Kupfersalzes möglichst vollständig ab. 100 Grm. Keimpflanzentrockensubstanz lieferten in solcher Weise 1,75 Grm.

Glutaminsäure.[1]) Dieser Quantität entsprechen 1,74 Grm. Glutamin.

Es ist von Interesse, mit dieser Zahl die Glutaminmenge zu vergleichen, welche sich aus dem in dem betreffenden Extracte beim Kochen mit Salzsäure gebildeten Ammoniak berechnet. Zur Bestimmung desselben wurde ein Theil des Extractes vor und nach dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer mit bromirter Natronlauge geschüttelt. Wir erhielten folgende Zahlen[2]):

	Stickstoff, entwickelt im Azotometer (in % der Keimpflanzen-Trockensubstanz)
Nach dem Kochen mit HCl	1,306 %
Vor „ „ „ „	0,937 „
Differenz	0,369 % = 0,448 % NH_3.

Wenn dieses Ammoniak ausschliesslich von zersetztem Glutamin herrührte, so würden die Keimpflanzen 3,848 %

---

[1]) Nur in diesem einen Falle haben wir die abscheidbare Glutaminsäuremenge möglichst genau zu bestimmen gesucht. Wir erhielten aber bei Verarbeitung mehrerer anderer Vegetationen von 16—18tägigen Kürbiskeimlingen eine, nach unserer Schätzung eben so reichliche Ausbeute.

[2]) Analytische Belege: 89,08 Grm. lufttrockne Keimlinge (enthaltend 81,69 Grm. Trockensubstanz) wurden mit 50procentigem Weingeist extrahirt, der Extract (nach Ausfällung mit Bleiessig) auf 740 Ccm. gebracht.

10 Ccm. davon gaben im Azotometer 9,0 Ccm. N bei 13,5° u. 729 Mm. B.
10 „ „ „ „ „ 8,8 „ „ „ „ „ „ „ „
Mittel: 8,9 Ccm. 0,01035 Grm. N.

700 Ccm. des Extractes wurden mehrere Stunden mit Salzsäure gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht.

4 Ccm. davon gaben im Azotometer 14,0 Ccm. N bei 14° u. 730 Mm. B.
4 „ „ „ „ „ 13,8 „ „ „ „ „ „ „ „
Mittel = 0,01615 Grm. N.

Der gesammte Rest des Extractes wurde zur Darstellung der Glutaminsäure verwendet. Derselbe lieferte 0,983 Grm. Glutaminsäurekrystalle und 0,530 Grm. glutaminsaures Kupfer ($C_5H_7CuNO_4 + 2$ aq), enthaltend 0,320 Grm. Glutaminsäure. Die gesammte Glutaminsäurequantität betrug also 1,303 Grm. (oder in den ursprünglichen 740 Ccm. Extract 1,422 Grm. = 1,75 % der Keimpflanzen-Trockensubstanz).

Glutamin enthalten haben. 100 Grm. der Keimpflanzen-Trockensubstanz hätten dann 3,875 Grm. Glutaminsäure liefern können. Die von uns zur Abscheidung gebrachte Menge dieser Säure war, wie aus den früheren Angaben sich ergiebt, nur etwa halb so gross.

Es war allerdings von vorn herein gar nicht zu erwarten, dass sich die in den Extracten vorhandene Glutaminsäure vollständig gewinnen liess; denn, abgesehen von anderen Verlustquellen, ist es wahrscheinlich, dass bei dem von uns eingeschlagenen Verfahren das glutaminsaure Blei durch den Weingeist nur theilweise ausgefällt wird. Wenn man eine stark verdünnte Glutaminsäurelösung mit Bleiacetat oder Bleiessig und sodann mit Weingeist versetzt, so erhält man überhaupt keine Fällung; ferner aber ist anzunehmen, dass die mannichfaltigen, neben Glutaminsäure noch in den Extracten vorhandenen Substanzen eine vollständige Ausfällung der ersteren verhindern.[1])

Andererseits aber konnte die beträchtliche Differenz zwischen der abscheidbaren Glutaminsäuremenge und dem in der beschriebenen Weise berechneten Glutamingehalt der Keimlinge darin ihren Grund haben, dass nur ein Theil des Ammoniaks, welches beim Kochen der Extracte sich bildete, aus Glutamin abgespalten worden war. In diesem Falle hätten neben demselben noch andere, durch HCl zersetzbare Amide vorhanden sein müssen. Einen Körper dieser Art haben wir in der That noch in den Kürbiskeimlingen aufgefunden, nämlich Asparagin — aber nur in sehr geringer Menge. Aus den mit HCl gekochten Extracten liess sich nämlich neben Glutaminsäure auch ein wenig Asparaginsäure gewinnen. Aus den Mutterlaugen von den Glutaminsäurekrystallisationen schied sich, wenn sie mit kohlensaurem Kupfer gesättigt und eingedunstet wurden, zunächst glutaminsaures Kupfer aus; das Filtrat davon lieferte nach weiterer Concentration ein Salz, welches das Aussehen des asparagin-

---

[1]) Es ist ja längst bekannt, dass manche in den Pflanzenextracten vorkommende Substanzen in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Stoffe in Lösung zu halten vermögen.

sauren Kupfers besass. Da es vermuthlich noch durch glutaminsaures Kupfer verunreinigt war, so zersetzten wir es mit H_2S, sättigten die Lösung der freien Säure wieder in der Hitze mit kohlensaurem Kupfer. Beim Erkalten schied sich wieder ein dem asparaginsauren Kupfer vollständig gleichendes Salz in lockeren, hellblauen Nadeln aus. Dasselbe gab bei der Analyse 23,10 % Cu, während die Formel des asparaginsauren Kupfers ($C_4H_5CuNO_4 + 4^1/_2$ aq) 23,02 % Cu verlangt. Die daraus abgeschiedene Säure hatte ganz den Habitus der Asparaginsäure; sie krystallisirte in feinen, weissen Blättchen. Den Stickstoffgehalt derselben fanden wir zu 10,37 % (während die Formel $C_4H_7NO_4$ 10,53 % N verlangt).[1])

Es war von vorn herein anzunehmen, dass die Asparaginsäure in den Keimlingen als Asparagin enthalten war (denn das Vorkommen von Asparaginsäure in freiem Zustande oder in Form von Salzen ist bis jetzt in den Pflanzen noch niemals nachgewiesen worden). Eine Bestätigung für diese Annahme liegt darin, dass es uns später gelang, aus einem Extracte von Keimlingen, welche aus einer anderen Sorte von Kürbissamen erhalten waren, Asparagin krystallisirt zu erhalten. Dass die betreffenden Krystalle wirklich Asparagin waren, ergab sich aus ihren Formen; ferner daraus, dass ihre Lösung nach dem Sättigen mit Kupferoxydhydrat eine, dem Asparagin-Kupferoxyd gleichende, schwer lösliche Verbindung lieferte, und dass sie beim Kochen mit Salzsäure 11,0 % NH_3 gaben (während die theoretische Menge 11,3 % beträgt).

Die aus den Keimlingen abscheidbare Asparaginsäuremenge war aber weit geringer, als diejenige der Glutaminsäure; aus 400 Grm. Trockensubstanz erhielten wir nur ca. 0,5 Grm. asparaginsaures Kupfer (= ca. 0,25 Grm. Asparaginsäure). Daraus berechnet sich für die Keimlinge nur

---

[1]) Analytische Belege: 0,319 Grm. des lufttrocknen Kupfersalzes gaben 0,0885 Grm. Kupferoxyd. — Der Stickstoffgehalt der freien Säure wurde durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmt; 0,1565 Grm. Substanz gaben 0,01969 Grm. NH_3.

ein höchst geringer Asparagingehalt. Es ist daher leicht erklärlich, dass man in den Keimlingen das Asparagin auf mikrochemische Weise nicht nachzuweisen vermochte, und dass die Extracte aus demselben nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum in der Regel keine Asparaginkrystalle liefern.[1]) Von dem Ammoniak, welches beim Erhitzen der Extracte mit HCl sich bildete, ist also nur ein sehr geringer Bruchtheil aus Asparagin abgespalten worden. Von dem Rest ist mindestens die Hälfte auf Glutamin zurückzuführen, vielleicht aber ist dieser ganze Rest vom Glutamin geliefert worden (da man vermuthen darf, dass die in den Extracten nach dem Kochen mit Salzsäure wirklich vorhandene Glutaminsäure weit grösser ist, als die durch Bleizucker und Weingeist ausfällbare Quantität). Die daraus sich ergebende Annahme, dass das Glutamin in den Kürbiskeimlingen gegenüber dem Asparagin und anderen Eiweisszersetzungsproducten in sehr bedeutender Menge enthalten ist, hat von vorn herein insofern gar nichts Unwahrscheinliches, als früher nachgewiesen worden ist, dass in anderen Keimlingen Asparagin in sehr grosser Quantität auftritt, und dass in diesen (wenigstens in den Lupinenkeimlingen) das beim Erhitzen mit Salzsäure sich bildende Ammoniak fast ausschliesslich aus Asparagin abgespalten wird.

Es ist noch zu erwähnen, dass die Ammoniakmenge, welche in den mit Salzsäure erhitzten Extracten sich gebildet hatte, bei gleicher Keimungsdauer nicht immer die gleiche war, sondern beträchtliche Schwankungen aufwies; 16tägige Keimlinge lieferten, wie früher angegeben ist, pro 100 Thle. Trockensubstanz 0,448 Thle. NH_3 (= 3,848 Thle. Glutamin); 18tägige Keimlinge der gleichen Sorte dagegen lieferten in einem Falle 0,814 Thle. NH_3 (= 6,99 Thle. Glutamin). Aehnliche Schwankungen zeigten sich auch bei den Bestimmungen, welche Sabanin und Laskovsky früher nach der

[1]) Wir vermuthen, dass in derjenigen Sorte von Kürbiskeimlingen, welche Asparaginkrystalle lieferten, das Asparagin in ziemlich grosser, das Glutamin dagegen in weit geringerer Quantität vorhanden war; wir werden diese Vermuthung noch experimentell prüfen.

gleichen Methode in Kürbiskeimlingen verschiedenen Alters ausgeführt haben.[1]) Anders war es bei Keimlingen, welche aus der früher mit B bezeichneten Sorte von Kürbissamen dargestellt wurden; drei verschiedene Vegetationen 15tägiger Keimlinge, von denen die erste in frischem Zustande, die beiden anderen nach dem Trochnen untersucht wurden, lieferten uns folgende Zahlen (angegeben in Procenten der Trockensubstanz):

	NH_3, beim Kochen der Extracte mit HCl gebildet.	
a. frisch untersucht	0,823 %	(= 7,07 % Glutamin)
b. nach dem Trocknen untersucht	0,820 „	(= 7,04 „ „)
c. nach dem Trocknen untersucht	0,899 „	(= 7,72 „ „)

Dass die Kürbiskeimlinge neben Glutamin und Asparagin noch Amidosäuren enthielten, liess sich schon vermuthen nach den Resultaten einiger Bestimmungen, welche nach der früher erwähnten Sachsse-Kormann'schen Methode in den Extracten ausgeführt wurden; es wurde dabei mehr Stickstoff erhalten, als von dem in den Extracten vorhandenen Glutamin und Asparagin geliefert werden konnte. Die nähere Untersuchung führte zur Auffindung von Tyrosin und von Leucin. Wir verfuhren dabei in folgender Weise: Frische Keimlinge (welche 2—3 Wochen alt waren) wurden zerrieben, der Saft durch Auslaugen mit kaltem Wasser und Abpressen gewonnen, das Extract zur Entfernung des Albumins rasch aufgekocht, auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit Weingeist gefällt. Der so entstandene Niederschlag wurde beseitigt, das alkoholische Filtrat bis zum dünnen Syrup verdunstet und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine geringe Menge einer in Wasser schwer löslichen Substanz in kleinen, warzenförmigen Aggregaten ausgeschieden. Sie wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe und Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

[1]) A. o. a. O.

Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Körper als Tyrosin.

Beim ersten Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir ihn in kleinen Warzen oder kugeligen Aggregaten, welche unter dem Mikroskop radial gestreift erschienen. Wurden dieselben aus verdünntem ammoniakalischem Weingeist umkrystallisirt[1]), so verwandelten sie sich in feine, weisse Nadeln, welche (wie die mikroskopische Untersuchung zeigte) meist zu Büscheln vereinigt waren und in ihrem Aussehen vollständig dem reinen Tyrosin glichen. Sie lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Ammoniak waren sie leicht löslich.

Sehr charakteristisch für Tyrosin sind bekanntlich die von Hoffmann (oder L. Meyer) und von Piria angegebenen Reactionen. Erhitzt man eine Tyrosinlösung mit Quecksilbernitrat, welches etwas salpetrige Säure enthält, so wird sie tief rosenroth; beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Wird Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 50° erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so giebt das Filtrat auf Zusatz von sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine schön violette Färbung. Der aus Kürbiskeimlingen gewonnene Körper gab beide Reactionen (und zwar ebenso intensiv, wie ein zum Vergleich benutztes reines Tyrosinpräparat anderer Herkunft). Er gab ferner auch die Scherer'sche Reaction[2]); seine Identität mit Tyrosin kann daher als zweifellos betrachtet werden.

Vier nach einander untersuchte Vegetationen von Kürbiskeimlingen lieferten Tyrosin; dasselbe trat in diesen Keimlingen also als constantes Product auf. In einem Falle haben wir die Quantität desselben so genau wie möglich festzustellen gesucht; 1 Kilo frische Keimlinge (mit ca. 60 Grm.

---

[1]) Dieses Verfahren ist vor Kurzem von F. Hofmeister (Ann. Chem. Pharm. **189**, 16, Anmerkung) zur Reinigung des Tyrosins empfohlen worden.

[2]) Man vergleiche Hoppe-Seyler, physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, S. 156.

Trockensubstanz) lieferten 0,15 Grm. Tyrosinkrystalle. Die aus allen vier Vegetationen gewonnene Tyrosinmenge betrug ungefähr 0,5 Grm.

Die Mutterlaugen von Tyrosin lieferten, nachdem sie noch etwas eingedunstet worden waren, einen Körper, welcher vollkommen das Verhalten des Leucins zeigte. Derselbe schied sich anfangs in anscheinend unkrystallinischen, hyalinen Kugeln aus; nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeist zeigte er die gewöhnlichen Formen des nicht ganz reinen Leucins (kugelige, radial gestreifte, aus feinen Nadeln bestehende Aggregate). In trocknem Zustande bildete er eine kreideweisse, mit Wasser sich nur langsam benetzende Masse; er löste sich ziemlich leicht in Wasser und in kochendem Weingeist. Beim vorsichtigen Erhitzen im Röhrchen verflüchtigte er sich zu einem weissen, wolligen Sublimat; bei stärkerem Erhitzen trat der eigenthümliche Geruch (nach Amylamin) auf, welchen Leucin bei der Zersetzung entwickelt. Er gab ferner die Scherer'sche Leucinreaction.[1]) Seine wässrige Lösung löste Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe; die Flüssigkeit lieferte beim Eindunsten eine schwer lösliche, in kleinen Schuppen krystallisirende Kupferverbindung. Die Quantität, in welcher wir diesen Körper aus den Kürbiskeimlingen erhielten, war höchst gering (geringer als diejenige des Tyrosins). Wir vermochten daher eine Analyse desselben nicht auszuführen; trotzdem aber dürfen wir ihn im Hinblick auf sein im Vorigen geschildertes Verhalten wohl für Leucin erklären. Es ist möglich, dass er noch durch andere Amidosäuren verunreinigt war; von Tyrosin war er frei, nachdem wir ihn aus ammoniakalischem Weingeist umkrystallisirt hatten.

Da wir Leucin und Tyrosin nur in relativ geringer Menge aus den Kürbiskeimlingen zu gewinnen vermochten, so halten wir es nicht für überflüssig, die Frage zu erörtern, ob etwa diese Amidosäuren sich erst während der Verarbeitung der Extracte aus Eiweissstoffen oder Peptonen durch

---

[1]) Man vergleiche Hoppe-Seyler, physiolog. u. pathol. Analyse, S. 156.

Fäulniss (unter dem Einfluss von Spaltpilzen oder dgl.) gebildet haben? Wir glauben diese Frage aber unbedingt verneinen zu müssen. Die Keimlinge wurden, wie früher angegeben ist, in frischem Zustande verarbeitet. Zwischen dem Zerreiben derselben und dem Zeitpunkt, in welchem die Extracte durch Aufkochen von Albumin befreit nnd eingedunstet wurden, vergingen nur 1—2 Stunden; dass inzwischen eine merkliche Zersetzung der Eiweissstoffe eingetreten ist, lässt sich kaum annehmen. Die concentrirten Extracte wurden mit Alkohol gefällt (wodurch vermuthlich Peptone, vielleicht auch noch eiweissartige Bestandtheile entfernt wurden), die alkoholischen Filtrate bis zum dünnen Syrup eingedunstet und zur Krystallisation hingestellt. Die Gefahr, dass in solchen syrupförmigen Extracten fäulnissartige Zersetzungen vorgehen, ist wohl nur sehr gering (schon der beträchtliche Salzgehalt wirkt vermuthlich antiseptisch); auch haben wir in denselben niemals Schimmelbildung eintreten sehen (während sie leicht schimmeln, nachdem man sie stark mit Wasser verdünnt hat). Sodann haben wir unsere Versuche fast ohne Ausnahme in der kalten Jahreszeit ausgeführt und die Extracte zum Krystallisiren in einem kalten Raume aufgestellt. Endlich aber beweisen auch die Resultate, welche die frisch dargestellten Extracte nach der Sachsse-Kormann'schen Methode lieferten, dass neben Glutamin und Asparagin noch Amidosäuren vorhanden waren.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ergiebt sich, dass in den Kürbiskeimlingen Glutamin, Asparagin, Leucin und Tyrosin sich vorfinden. Aus den ungekeimten Kürbissamen lassen sich solche Stoffe nicht abscheiden; die Annahme, dass sie Producte der während der Keimung stattfindenden Eiweisszersetzung sind, muss daher als eine berechtigte angesehen werden. Da man nun bekanntlich beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Säuren oder mit Barytwasser Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin und Tyrosin als constante Producte erhält, so wird man zu der Schlussfolgerung gedrängt, dass die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen chemisch im Wesentlichen mit derjenigen Zersetzung zusammenfällt, welche die Eiweissstoffe ausser-

halb des Organismus unter dem Einfluss der oben genannten Agentien erleiden.[1])

Neben den im Vorigen genannten Stickstoffverbindungen finden sich in den Kürbiskeimlingen auch Ammoniaksalze vor. Auch Sabanin und Laskowsky führen dieselben als Bestandtheile der Kürbiskeimlinge auf, ohne indessen den sicheren Beweis für ihre Anwesenheit geliefert zu haben. Die genannten Forscher haben nämlich angenommen, dass die Stickstoffmengen, welche die aus den Keimlingen dargestellten Extracte beim Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer entwickelten, ohne zuvor mit HCl gekocht zu sein, ihrem ganzen Betrage nach von Ammoniaksalzen herrührten. Aber diese Annahme ist nicht einwurfsfrei; denn es giebt eine Reihe von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff entwickeln.[2]) Wenn also ein Pflanzensaft oder Pflanzenextract bei solcher Behandlung Stickstoff entwickelt, so kann letzterer eben so gut von einer organischen Stickstoffverbindung, wie von einem Ammoniaksalze herrühren.

Wir haben in den Keimlingen Ammoniakbestimmungen nach der Schlösing'schen Methode ausgeführt (die mit Kalkmilch vermischten Extracte wurden unter einer gut schliessenden Glasglocke neben einem Gefäss aufgestellt, welches titrirte Schwefelsäure enthielt; letztere wurde nach 3 Tagen mit Barytwasser zurücktitrirt). Wir erhielten folgende Zahlen[3]):

---

[1]) Nur mit dem leicht erklärlichen Unterschiede, dass man bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren oder durch Barytwasser statt Asparagin und Glutamin die Zersetzungsproducte dieser Körper, nämlich Ammoniak und Asparaginsäure, resp. Glutaminsäure erhält.

[2]) Man vergl. die Angaben von Hüfner, dies. Journ. [2] **3**, 1.

[3]) Die Stickstoffmengen, welche die gleichen Extracte vor dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer entwickelten, waren viel höher, sie betrugen

bei den 16 tägigen Keimlingen 0,937 % der Keimpflanzen-Trockensubst.
„ „ 18 „ „ 0,977 „ „ „ „

	Gehalt der Keimpflanzen-Trockensubstanz an NH_3.	
16tägige Keimlinge	0,584 %	(= 0,481 % N)
18 „ „	0,651 „	(= 0,536 „ „)

Es drängte sich uns die Vermuthung auf, dass diese Zahlen vielleicht zu hoch seien. Denn die Extracte enthalten ja Amide, welche leicht unter Ammoniakbildung zerfallen (Glutamin und Asparagin). Man weiss freilich, dass Asparagin in reinem Zustande durch Kalkmilch nicht in der Kälte zersetzt wird; aber in unreinen verdünnten Lösungen soll es sich zuweilen ziemlich schnell unter Bildung von Ammoniaksalzen zersetzen. Vermuthlich wird sich Glutamin ähnlich verhalten; es war also denkbar, dass ein Theil des nach der Schlösing'schen Methode gefundenen Ammoniaks von zersetzten Amiden herrührte.

Man kann sich nun über den Ammoniakgehalt der Extracte auch in der Weise Aufschluss verschaffen, dass man in denselben Ammoniakbestimmungen ausführt, nachdem man sie zuvor mit Salzsäure erhitzt und durch diese Operation Glutamin und Asparagin zersetzt hat. Subtrahirt man von der im Ganzen erhaltenen Ammoniakmenge dasjenige Quantum, welches beim Kochen mit Salzsäure aus Glutamin und Asparagin sich gebildet hat (welches man mit Hülfe des Azotometers bestimmt), so bleibt als Rest das ursprünglich (vor dem Kochen mit HCl) vorhanden gewesene Ammoniak. Führt man die Bestimmung in solcher Weise aus, so ist es kaum nöthig, die Schlösing'sche Methode anzuwenden; man kann das Ammoniak auch durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalkmilch gewinnen. Denn diejenigen Amide, welche beim Erhitzen mit Kalkmilch Ammoniak liefern, sind ja schon durch das Kochen mit Salzsäure zersetzt worden.

Wir haben den Ammoniakgehalt der 18tägigen Keimlinge in dieser Weise bestimmt. Derselbe wurde im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen = 0,498 % der Trockensubstanz gefunden. Der in NH_3-Form vorhandene Stickstoff betrug also 0,410 %. Diese Zahl ist um 0,126 % niedriger, als die nach der früheren Methode erhaltene; sie ist aber als zuverlässiger anzusehen, und man muss daraus

schliessen, dass bei den früher nach der Schlösing'schen Methode ausgeführten Bestimmungen ein geringer Theil der vorhandenen Amide sich zersetzt hat.

Der gleiche Extract lieferte im Azotometer, ohne mit HCl gekocht zu sein, 0,977 % N. Nur 42 % dieser Stickstoffmenge sind also vom Ammoniak geliefert worden; der Rest scheint von der Zersetzung einer organischen Stickstoffverbindung herzurühren, welche sich nach dem Vorhergehenden offenbar nicht durch Kochen mit Säuren oder Kalkmilch unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt; denn anderen Falles hätte der mit Salzsäure gekochte Extract bei der Destillation mit Kalkmilch mehr Ammoniak liefern müssen, als der ursprüngliche Extract nach der Schlösing'schen Methode. Diese Verbindung ist also jedenfalls kein Säureamid; näheren Aufschluss über ihre Natur haben wir bis jetzt nicht zu erlangen vermocht.

Es kann nicht als unmöglich bezeichnet werden, dass das in den Keimlingen vorgefundene Ammoniak direct aus den Eiweisssubstanzen abgespalten worden ist, denn letztere liefern bei der Zersetzung mit Säuren neben anderen Producten Ammoniaksalze.[1]) Das Ammoniak könnte aber auch ein secundäres Zersetzungsproduct sein. Die Keimpflanzenextracte besassen stark saure Reaction, und es lag daher der Gedanke nahe, dass vielleicht die vorhandenen organischen Säuren während der Darstellung der Extracte in der Wärme auf ein vorhandenes Amid zersetzend einwirkten und Ammoniak daraus abspalteten. Es wurden daher Keimpflanzen zuerst in der Kälte extrahirt, dann erst der Rückstand ausgekocht; vor dem Eindampfen wurde so viel Barytwasser zugesetzt, dass die vereinigten Extracte nur noch schwach sauer reagirten; trotzdem enthielt die so gewonnene Flüssigkeit Ammoniaksalze, und die Menge derselben war eben so gross, wie in dem in der Wärme dargestellten Extracte.

Daraus muss man schliessen, dass die Ammoniaksalze nicht erst während der Darstellung der Extracte sich ge-

---

[1]) Hlasiwetz u. Habermann, dies. Journ. [2] 7, 397.

bildet hatten. Es erschien jedoch möglich, dass sie in Folge einer beim Trocknen der frischen Keimlinge stattgefundenen Zersetzung stickstoffhaltiger Keimpflanzenbestandtheile entstanden waren.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden noch Ammoniakbestimmungen in frischen, $2^1/_2$ Wochen alten Keimlingen ausgeführt. Die letzteren wurden unter Zusatz von etwas Sand in einer Reibschale fein zerrieben, der Saft mit kaltem Wasser ausgelaugt, der erhaltene Extract durch Aufkochen vom Eiweiss befreit. Das Filtrat vom Eiweisscoagulum wurde, nachdem es in gelinder Wärme etwas concentrirt war, zur Ammoniakbestimmung benutzt. Es wurden 0,752 % Ammoniak, entsprechend 0,619 % N vorgefunden (berechnet auf die Trockensubstanz der Keimlinge). Auch die frischen Keimlinge enthielten also Ammoniaksalze.

Es ist schliesslich noch zu erwähnen, dass die Keimlinge der früher mit B bezeichneten Kürbissamensorte (welche sich durch einen hohen und ziemlich constanten Gehalt an durch Salzsäure zersetzbaren Amiden auszeichneten) eine viel geringere Ammoniakmenge enthielten. Wir fanden in getrockneten 15tägigen Keimlingen dieser Sorte nur 0,073 % NH_3 vor.

Wenn es der einzige Zweck unserer Untersuchung gewesen wäre, die Qualität der in den Kürbiskeimlingen sich findenden Eiweisszersetzungsproducte zu ermitteln, so würden wir unsere Mittheilungen hier schliessen können. Wir haben aber — wie schon aus den früher gemachten Angaben zu ersehen ist — auch die Quantität der verschiedenen Eiweisszersetzungsproducte annähernd festzustellen gesucht; die dabei erhaltenen Zahlen müssen wir noch einer Betrachtung unterwerfen. 100 Thle. der Keimpflanzen-Trockensubstanz lieferten uns 1,75 Thle. Glutaminsäure, dagegen nur etwa 0,06 Thle. Asparaginsäure, 0,25 Thle. Tyrosin und eine höchst geringe Leucinmenge; Glutaminsäure liess sich also aus den Keimlingen in weit grösserer Quantität gewinnen, als irgend eins der anderen Eiweisszersetzungsproducte.

Es kann nun freilich nicht zweifelhaft sein, dass Leucin und Tyrosin aus den Extracten nur unvollständig auskrystallisirt sind, — dass demnach die in den Keimlingen im Ganzen vorhandene Menge dieser Stoffe beträchtlich grösser war, als die aus den Keimlingen abscheidbare Quantität. Aber auch die Glutaminsäure lässt sich ohne Zweifel nur zum Theil aus den Extracten zur Abscheidung bringen. Was die Asparaginsäure betrifft, so glauben wir annehmen zu können, dass sich dieselbe nach dem von uns angewendeten Verfahren (durch Ausfällung mit Bleizucker und Alkohol) weit vollständiger gewinnen lässt, als die Glutaminsäure.[1]) Da wir nur eine höchst geringe Asparaginsäuremenge erhielten, so können die Keimlinge auch nur eine höchst geringe Quantität von Asparagin enthalten haben; in Uebereinstimmung mit dieser Annahme steht — wie schon früher erwähnt ist — die Thatsache, dass es in der Regel gar nicht gelingt, Asparaginkrystalle aus den Extracten zu erhalten.

Dass vom Stickstoff der zerfallenen Eiweissstoffe ein auffallend grosser Theil sich in Form von Glutamin vorfindet, lässt sich auch noch in anderer Weise zeigen. Wie früher schon erwähnt wurde, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das beim Erhitzen der Extracte mit Salzsäure gebildete Ammoniak fast ausschliesslich aus Glutamin abgespalten worden ist; auf Grund dieser Annahme lässt sich der Glutamingehalt der Keimlinge annähernd feststellen.[2]) Die in solcher Weise gefundenen Zahlen haben wir früher schon mitgetheilt (sie schliessen die geringe, in den Keimlingen vorhandene Asparaginmenge ein). Wir haben ferner den Stickstoffgehalt der von Eiweissstoffen befreiten Extracte,

---

[1]) Selbst sehr verdünnte Asparaginsäurelösungen geben auf Zusatz von Bleizucker und Weingeist eine Fällung, sehr verdünnte Glutaminsäurelösungen dagegen nicht. Auch ist daranf aufmerksam zu machen, dass asparaginsaures Blei in Wasser unlöslich ist (es löst sich aber in Bleizuckerlösung oder Bleiessig); glutaminsaures Blei dagegen ist in Wasser leicht löslich.

[2]) Natürlich nur unter der Voraussetzung, dass das in den Keimlingen vorhandene Amid der Glutaminsäure wirklich eine dem Asparagin analoge Verbindung, also $C_5H_8NO_3\text{-}NH_2$ ist.

so wie den Gesammtstickstoff der Keimlinge bestimmt. Es ergaben sich folgende (in Procenten der Keimpflanzen-Trockensubstanz angegebene) Zahlen:

	15tägige Keimlinge von B enthalten:
Gesammtstickstoff	6,98 %
Stickstoff im eiweissfreien Extract	3,19 „
Stickstoff in Form von Glutamin	1,35 „

Der Stickstoff des eiweissfreien Extractes gehört jedenfalls zum allergrössten Theile, aber nicht ausschliesslich den während der Keimung gebildeten Eiweisszersetzungsproducten an; denn ein Extract aus den ungekeimten Samen enthält ja gleichfalls eine gewisse, freilich nur geringe Menge von „nicht eiweissartigen" Stickstoffverbindungen. Von diesem Stickstoff fällt ein sehr beträchtlicher Antheil, nämlich 42,3 Proc., auf Glutamin.[1])

Aus den im Vorigen mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich also, dass in den Kürbiskeimlingen das Glutamin im Vergleich mit den übrigen Eiweisszersetzungsproducten in sehr bedeutender Menge auftritt. Diese Erscheinung würde sich am leichtesten erklären, wenn die Eiweisssubstanz der Kürbissamen auch bei der Spaltung durch Säuren sehr viel Glutaminsäure, dagegen nur wenig Asparaginsäure, Leucin und Tyrosin lieferte. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Als wir die genannte Eiweisssubstanz nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann[2]) durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzten, erhielten wir neben Tyrosin eine sehr grosse Menge von Leucin, aber nur eine relativ geringe Quantität von Glutaminsänre; Aspara-

---

[1]) Bei Beurtheilung der obigen Zahlen ist ferner zu beachten, dass der Stickstoff des eiweissfreien Extractes höchst wahrscheinlich zum Theil peptonartigen Stoffen angehört. Als dieser Extract auf ein geringes Volum eingedunstet und dann mit Weingeist versetzt wurde, entstand eine starke Fällung, welche sich als stickstoffhaltig erwies. Die wässrige Lösung der ausgefällten Substanz gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Phosphorwolframsäure einen starken, flockigen Niederschlag.

[2]) Dies. Journ. [2] 7, 397.

ginsäure war in fast eben so grosser Menge vorhanden, als Glutaminsäure.

Wir verwendeten für diesen Versuch ca. 120 Grm. Eiweisssubstanz, welche wir aus den zuvor entfetteten Kürbissamen nach Ritthausen's Methode (wiederholte Extraction der zerkleinerten Masse mit kalihaltigem Wasser bei niedriger Temperatur und Ausfällung der Extracte mittelst Essigsäure) dargestellt hatten. Die Zersetzung derselben durch Salzsäure unter Zinnchlorürzusatz führten wir genau nach den von Hlasiwetz und Habermann gegebenen Vorschriften aus. Nach Beendigung des Erhitzens verdünnten wir die Flüssigkeit stark mit Wasser, entfernten das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dunsteten das Filtrat vom Schwefelzinn bis zum dünnen Syrup ein. Aus dem letzteren schied sich selbst bei mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte keine salzsaure Glutaminsäure aus (nur auf der Oberfläche bildete sich ein ganz dünnes, anscheinend krystallinisches Häutchen), — während eine in derselben Weise aus Conglutin von uns dargestellte Zersetzungsflüssigkeit in Folge der Abscheidung von salzsaurer Glutaminsäure zu einem Krystallbrei erstarrte.[1]) Dieses Verhalten deutete schon darauf hin, dass bei der Zersetzung des Kürbiseiweisses nicht viel Glutaminsäure entstanden war.

Wir verdünnten die Zersetzungsflüssigkeit nun mit Wasser, entfernten die Salzsäure durch feuchtes Silberoxyd, das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff und dunsteten im Wasserbade auf ein geringeres Volum ein. Beim Erkalten krystallisirte Tyrosin, leicht erkennbar an seinem Aussehen, seiner Schwerlöslichkeit und seinen Reactionen. Das Filtrat vom Tyrosin lieferte, nachdem es noch stärker eingedunstet war, in reichlicher Menge weisse Krusten und krümlige Massen, welche fast ausschliesslich aus Leucin bestanden; sie schlossen nur noch eine sehr geringe Menge von Tyrosin ein, welches nach dem von Hlasiwetz und

[1]) Das gleiche Verhalten beobachteten Hlasiwetz und Habermann bei der aus Caseïn erhaltenen glutaminsäurereichen Zersetzungsflüssigkeit.

Habermann vorgeschlagenen Verfahren entfernt wurde. Das Filtrat vom Leucin wurde mit Kupferoxydhydrat gesättigt und sodann mit Bleiessig ausgefällt (wobei es möglichst vermieden wurde, das letztere Reagens im Ueberschuss zuzusetzen). Es entstand ein der Menge nach nicht sehr bedeutender Niederschlag, welcher mit Hülfe der Wasserluftpumpe abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Nach den von Hlasiwetz und Habermann gemachten Angaben liess sich erwarten, dass dieser Niederschlag asparaginsaures und glutaminsaures Blei enthielt; und dies fanden wir auch bestätigt. Als wir denselben vermittelst Schwefelwasserstoff zersetzten, die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat sättigten und erkalten liessen, krystallisirte zuerst in lockeren, hellblauen Nadeln ein Salz, welches genau das Aussehen des asparaginsauren Kupfers besass. Zur Reinigung zersetzten wir es mit Schwefelwasserstoff und sättigten die freie Säure wieder mit Kupferoxydhydrat. In dem so erhaltenen Kupfersalz führten wir eine Kupferbestimmung aus.

1,111 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,3265 Grm. CuO = 23,46 % Cu, während asparaginsaures Kupfer = $C_4H_5CuNO_4 + 4^1/_2$ aq 23,02 % Cu verlangt. 0,138 Grm. der aus dem Kupfersalz abgeschiedenen, in feinen weissen Blättchen krystallisirten Säure gaben nach der Methode von Sachsse und Kormann 27,2 Ccm. Stickgas bei 20° und 720 Mm. Barometerstand. Der Stickstoffgehalt der Säure berechnet sich danach zu 10,67 %[1]) (während Asparaginsäure = $C_4H_7NO_4$ 10,53 % N verlangt).

Die Mutterlauge vom asparaginsauren Kupfer lieferte beim Eindunsten ein dem glutaminsauren Kupfer gleichendes Salz. Wir zersetzten dasselbe durch Schwefelwasserstoff und sättigten die freie Säure wieder mit Kupferoxydhydrat; beim Eindunsten der Flüssigkeit schied sich reineres glutaminsaures Kupfer als schweres, blaues, aus kleinen Prismen bestehendes Krystallpulver aus. Die daraus abgeschiedene Säure zeigte

[1]) Für die Berechnung ist zu beachten, dass nur die Hälfte des erhaltenen Stickgases aus der Asparaginsäure, die andere Hälfte aus der für die Zersetzung verbrauchten salpetrigen Säure stammt.

den Habitus der Glutaminsäure; sie krystallisirte in kleinen Blättchen.

0,194 Grm. derselben gaben nach der Methode von Sachsse und Kormann 34,6 Ccm. Stickgas bei 18° und 720 Mm. Barom. Der Stickstoffgehalt der Säure berechnet sich danach zu 9,70 %, während Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$ 9,52 % N verlangt.

Eine Auflösung der Säure in heisser Salzsäure lieferte beim Erkalten die charakteristischen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure.

Diese Angaben beweisen also, dass der Bleiessigniederschlag Asparaginsäure und Glutaminsäure einschloss. Von der ersteren Säure erhielten wir ungefähr doppelt so viel, wie von der Glutaminsäure.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlag wurde vermittelst Schwefelwasserstoff von den gelösten Metallen befreit und dann eingedunstet, bis es die Concentration eines dünnen Syrups besass. Aus letzterem schieden sich Krusten, welche das Aussehen des Rohleucins besassen, in nicht sehr beträchtlicher Menge aus; schliesslich aber gestand die ganze Flüssigkeit zu einer weichen, krümligen Masse (sie zeigte also ein ähnliches Verhalten, wie es Hlasiwetz und Habermann bei ihren Mutterlaugen beobachteten).

In der Meinung, dass vielleicht die Ueberführung des Kürbiseiweisses in krystallinische Spaltungsproducte uns nicht so vollständig gelungen sei, als es bei längerem Fortsetzen des Erhitzens mit Salzsäure möglich ist, kochten wir die Mutterlauge, deren Verhalten im Vorigen beschrieben wurde, noch drei Tage lang mit Salzsäure und Zinnchlorür. Die Flüssigkeit wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn, mittelst Silberoxyd von der Salzsäure befreit und dann wieder eingedunstet. Sie zeigte aber das gleiche Verhalten, wie früher; durch die nochmalige Behandlung mit Salzsäure war sie also nicht krystallisationsfähiger geworden.

Wir sättigten sie nun noch einmal mit Kupferoxydhydrat und setzten dann ein wenig Bleiessig zu; es schied sich ein sehr geringer, dem Anschein nach aus asparaginsaurem Blei bestehender Niederschlag aus. Um aus dem Filtrate die darin vermuthlich noch vorhandene Glutaminsäure zu ge-

winnen, befreiten wir dasselbe mittelst Schwefelwasserstoff von den gelösten Metallen, sättigten dann in der Hitze mit Bariumcarbonat, verdunsteten die Lösung auf ein geringes Volum und fällten mit Weingeist. Es entstand eine starke Trübung; beim Stehen schied sich die ausgefällte Substanz als zähes, syrupartiges Liquidum am Boden und an den Wänden des Gefässes ab (während die darüber stehende Flüssigkeit klar wurde). Wir lösten dieses Liquidum (nach Entfernung der alkoholischen Mutterlauge) in Wasser und fällten das Barium mittelst Schwefelsäure genau aus. Das Filtrat vom Bariumsulfat lieferte nach dem Eindunsten nur wenig Glutaminsäurekrystalle; es schien, dass andere, durch den Alkohol mit ausgsfällte Substanzen die genannte Säure am Auskrystallisiren hinderten. Wir sättigten die Lösung daher mit Kupferoxydhydrat und versetzten mit salpetersaurem Silber (da sich nach den Beobachtungen von Hlasiwetz und Habermann Glutaminsäure in solcher Weise ausfällen lässt). Nach einiger Zeit schied sich ein Niederschlag aus, welcher nach der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff fast völlig reine Glutaminsäure lieferte. In dem Kupfersalz derselben wurden Kupferbestimmungen ausgeführt.

1) 0,8290 Grm. Substanz gaben 0,2670 Grm. CuO.
2) 0,8290 „ „ „ 0,2720 „ „

	Gefunden.		Berechnet für
	1.	2.	$C_5H_7CuNO_4 + 2H_2O$.
Cu =	25,72 %	26,20 %	25,99 %

In der aus dem Kupfersalz wieder abgeschiedenen Säure wurde der Stickstoff nach der Methode von Sachsse und Kormann bestimmt: 0,2045 Grm. Substanz gaben 35,4 Ccm. Stickgas bei 17° und 722 Mm. Barometerstand.

	Gefunden.	Berechnet für $C_5H_9NO_4$.
N =	9,53 %	9,52 %

Die vom glutaminsauren Barium abfiltrirte alkoholische Lösung lieferte nach dem Eindunsten weisse Krusten, welche jedenfalls zum grössten Theile aus Leucin bestanden; durch die Ausfällung der Glutaminsäure schien also die Krystallisationsfähigkeit der Flüssigkeit vermehrt worden zu sein.

Die letzte Mutterlauge verwandelte sich beim Stehen über Schwefelsäure wieder in eine weiche, unkrystallinische Masse.

Ueber die Quantität der erhaltenen Producte, welche wir so gut wie möglich zu bestimmen suchten, sind folgende Angaben zu machen: Das Gesammtgewicht dieser Producte mit Einschluss der in der Mutterlauge verbliebenen Substanzen[1]) betrug etwa 75 Grm. Vergleicht man diese Zahl mit dem für den Versuch verwendeten Eiweissquantum (120 Grm.), so ergiebt sich eine beträchtliche Differenz, welche ihre Erklärung darin findet, dass die verschiedenen, im Laufe der Operation erhaltenen Niederschläge (Schwefelzinn, Chlorsilber, Schwefelkupfer etc.) nicht vollständig ausgewaschen wurden, dass ferner bei der Aufsammlung der einzelnen Producte Verluste an Mutterlauge nicht zu vermeiden waren u. s. w. Von jenen 75 Grm. fallen

ungefähr	24	Grm.	auf Leucin,
„	2,5	„	„ Tyrosin,
„	3	„	„ Asparaginsäure,
„	4	„	„ Glutaminsäure,
„	40	„	„ unbestimmbare Producte.

Ein Blick auf die vorstehenden Zahlen zeigt zunächst, dass die „unbestimmbaren Producte“ in sehr beträchtlicher Menge auftraten; zum grössten Theile gehörten dieselben der Mutterlauge an. Nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann enthalten die Mutterlaugen noch viel Leucin, daneben nur geringe Mengen anderer Producte. Nach Schützenberger sollen aber bei der Eiweisszersetzung neben Leucin stets noch andere Amidosäuren der Glycocollreihe, sowie auch wasserstoffärmere Körper (Leucëïne) entstehen; diese letzteren werden dann wohl unter jenen „unbestimmbaren Producten“ zu suchen sein.

Was die Zuverlässigkeit der obigen Zahlen betrifft, so glauben wir, dass die für Tyrosin angegebene Gewichtsmenge sich der Wahrheit am meisten nähert; denn Tyrosin lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht von den

[1]) Zur Bestimmung derselben wurde ein abgemessener Theil der Mutterlauge eingedampft, der Rückstand ausgetrocknet und gewogen.

übrigen Producten trennen. Vom Leucin dagegen war jedenfalls eine beträchtlich grössere Quantität vorhanden, als oben angegeben worden ist; denn in den Mutterlaugen steckt ja nach den Beobachtungen von Hlasiwetz und Habermann noch viel Leucin. Auch die für Asparaginsäure und Glutaminsäure angegebenen Gewichtsmengen sind vermuthlich zu niedrig; wir glauben aber, dass die betreffenden Angaben doch nicht sehr weit von der Wahrheit abweichen können.

Wenn aber auch die für die Gewichtsmengen der einzelnen Producte von uns gefundenen Zahlen im günstigsten Falle nur als annähernd richtig betrachtet werden können, so berechtigen sie doch jedenfalls zu der Schlussfolgerung, dass man bei der Spaltung des Kürbiseiweisses durch Salzsäure sehr viel Leucin, dagegen eine nicht bedeutende Quantität von Glutaminsäure und fast eben so viel Asparaginsäure als Glutaminsäure erhält, — dass demnach bei dieser Spaltung die verschiedenen Amidosäuren in ganz anderem Mengenverhältniss entstehen, als sie in den Kürbiskeimlingen sich vorfinden.

Es möge nun hier erwähnt werden, dass eine analoge Erscheinung bei den Lupinen zu beobachten ist.[1]) Aus der Eiweisssubstanz der Lupinen, dem Conglutin, erhielt Ritthausen bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure neben ansehnlichen Mengen von Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure nur 2 Proc. Asparaginsäure. Als wir Conglutin durch Erhitzen mit Salzsäure unter Zinnchlorürzusatz zersetzten und aus der Zersetzungsflüssigkeit die Asparaginsäure mittelst Bleiessig ausfällten, lieferten 100 Thle. Conglutin uns nur etwa 1,5 Thle. Asparaginsäure. In den Lupinenkeimlingen tritt dagegen das Asparagin in ausserordentlich grosser Quantität auf; 15tägige Keimlinge enthalten, wie schon früher erwähnt wurde, in der Trockensubstanz ungefähr 25 Proc. Asparagin. Der Eine von uns hat

---

[1]) Ausführlichere Mittheilungen über die in den Lupinenkeimlingen sich vorfindenden Eiweisszersetzungsproducte hoffen wir demnächst bringen zu können.

in Verbindung mit W. Umlauft[1]) die Eiweisszersetzung in solchen Keimlingen durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen gesucht und dabei gefunden, dass vom Stickstoff der während der Keimung verloren gegangenen Eiweissstoffe sich 60—70 Proc. in Form von Asparagin vorfinden. Man kann also mit Hülfe des in den Lupinenkeimlingen vorgehenden Zersetzungsprocesses das Conglutin zum grössten Theile in Asparagin überführen, während man doch bei der Spaltung des Conglutins durch Säuren nur eine geringe Quantität von Asparaginsäure erhält.

Diese Erscheinungen erklären sich, wenn die Anschauungen richtig sind, welche der Eine von uns früher über den Verlauf der Eiweisszersetzung im Pflanzenorganismus ausgesprochen hat.[2]) Wir können nur das Wesentlichste derselben hier anführen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in den lebenskräftigen Pflanzenzellen eine, vielleicht mit der Athmung in Zusammenhang stehende abwechselnde Zertrümmerung und Neubildung von Eiweissmolekülen stattfindet. Für die Neubildung hat die Pflanze offenbar nicht ein Gemenge der verschiedenen stickstoffhaltigen Eiweisszersetzungsproducte nöthig, sondern es genügt ihr irgend eins derselben (denn es ist z. B. durch Knop und Wolf nachgewiesen worden, dass in Nährstofflösungen vegetirende Roggenpflanzen normal erwachsen, wenn ihnen als einzige Stickstoffquelle Leucin oder Tyrosin zugeführt wird; ein analoges Resultat erhielt Bente bei Ernährung von Maispflanzen mit Asparagin). Es ist nun möglich, dass die verschiedenen, beim Eiweisszerfall neben einander stehenden, stickstoffhaltigen Producte für die Eiweissneubildung in ganz ungleichem Maasse verbraucht werden, und dass nur diejenigen, welche der Regeneration zu Eiweiss länger widerstehen, sich in grösserer Menge ansammeln. Denken wir uns z. B., dass in einer Pflanze das Asparagin weit langsamer für die Eiweiss-

---

[1]) Landw. Jahrbücher **5**, 836.

[2]) E. Schulze, über Eiweisszersetzung im Pflanzenorganismus, Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich **23**, 366, sowie Botanische Zeitung 1879, S. 210.

neubildung verbraucht wird, als die übrigen Eiweisszersetzungsproducte, so muss nach öfterer Wiederholung des Eiweissbildungs- und Zersetzungsprocesses der grösste Theil vom Stickstoff des zerfallenen Eiweisses sich in Form von Asparagin vorfinden. In einer anderen Pflanze wird vielleicht Glutamin dasjenige Product sein, welches der Rückverwandlung in Eiweiss am längsten widersteht; es wird daher eine Anhäufung von Glutamin erfolgen. So würde es sich erklären, dass wir die Eiweisszersetzungsproducte in den Keimpflanzen in ganz anderem Mengenverhältniss vorfinden, als sie bei der Spaltung von Eiweissstoffen durch Säuren oder Alkalien entstehen, — dass insbesondere diejenige Amidosäure, welche in letzterem Falle stets in grösster Menge erhalten wird, nämlich das Leucin, in den Keimpflanzen in der Regel nur in sehr geringer Menge aufzutreten scheint.[1])

Wenn diese Annahmen richtig sind, so würde das Protoplasma der lebenskräftigen, athmenden Zellen als die Bildungsstätte der Eiweisszersetzungsproducte anzusehen sein, und das Material, aus welchem diese Producte entstehen, wären die Eiweissstoffe des Protoplasmas.

Aus diesen Vorstellungen würden vielleicht auch noch Schlussfolgerungen auf die Rolle, welche die von v. Gorup-Besanez u. A. in den Samen und Keimlingen aufgefundenen Fermente während der Keimung spielen, zu ziehen sein. Es ist möglich, dass diesen Fermenten nur die Aufgabe zufällt, die Reserveeiweissstoffe der Samen in Lösung überzuführen (zu peptonisiren) und so dem in der Entwicklung begriffenen Embryo zugänglich zu machen, während der Zerfall der Eiweissstoffe in krystallinische Spaltungsproducte (Amidosäuren etc.) nur im Zellprotoplasma des wachsenden Keimlings stattfindet. Man würde dann eine Erklärung für die Thatsache haben, dass es bis jetzt nicht hat gelingen wollen, mit Hülfe der aus den Samen und Keimlingen abgeschie-

[1]) Von den bisher genauer untersuchten Keimpflanzen machen nur die Wickenkeimlinge eine Ausnahme, da dieselben nach den Untersuchungen von v. Gorup-Besanez ziemlich viel Leucin enthalten.

denen Fermente die Eiweissstoffe in andere Producte, als in Peptone überzuführen.[1])

An der im Protoplasma stattfindenden Spaltung von Eiweisssubstanzen sind Fermente vielleicht ganz unbetheiligt. „Es ist sehr fraglich — so sagt ein hervorragender Pflanzenphysiologe[2]) — ob der Organismus jemals Fermente bilde, welche innerhalb des Plasmas wirksam sein sollen; denn hier bedarf er ihrer nicht, weil ihm in den Molecularkräften der lebenden Substanz viel energischere Mittel für chemische Wirkung zu Gebote stehen."

Zürich, agricultur-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, im Juli 1879.

Ueber das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds;

von

R. Schneider.

Es ist bekannt, dass manche Sorten des käuflichen Wismuths kleine Mengen von Arsen enthalten. Auch diejenigen Handelssorten, die den erzgebirgischen Quellen entstammen, und auf die man in Deutschland für die technische und pharmaceutische Verwendung fast ausschliesslich angewiesen ist, enthalten in nicht seltenen Fällen etwas Arsen. Zwar ist das von den Hauptproductionsstätten für Wismuth, den Königl. sächsischen Blaufarbenwerken, zur Zeit in den Handel

---

[1]) Man vergl. die Angaben von v. Gorup-Besanez und H. Will, Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1478 und **8**, 1510, so wie von van der Horst, Naturforscher, Jahrg. XI, S. 108.

[2]) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung (München 1879), S. 12.

geführte Raffinatwismuth fast frei davon[1]); in anderen, gleichfalls sächsischen Wismuthsorten dagegen findet sich Arsen, bisweilen in Mengen, die 0,5 Proc. erreichen oder sogar etwas übersteigen.

Wird ein solches arsenhaltiges Wismuth in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 mit der Vorsicht aufgelöst, dass dabei keine stärkere Erwärmung stattfindet — am besten also unter allmählichem Eintragen kleiner Mengen des Metalls in die kalte Säure, nöthigenfalls unter äusserer Abkühlung des Gefässes —, so erhält man, vorausgesetzt, dass nicht etwa zugleich Zinn oder Antimon zugegen ist, eine völlig klare Lösung.

Wird dagegen dasselbe Wismuth in zuvor erhitzte Salpetersäure von derselben Stärke eingetragen und unter fortdauerndem starkem Erhitzen darin aufgelöst, so fängt die Flüssigkeit sehr bald an sich zu trüben unter Ausscheidung eines weissen, dichten Pulvers, das auch durch erneuten Zusatz von Salpetersäure zur Flüssigkeit nicht zum Verschwinden gebracht wird.

Die Erklärung für dies Verhalten (das übrigens auch bei der Analyse metallischer Legirungen beachtet zu werden verdient) ist einfach die folgende:

Wird arsenhaltiges Wismuth bei möglichst niedriger Temperatur in Salpetersäure aufgelöst, so oxydirt sich das Arsen nur zu arseniger Säure; da aber arsenigsaures Wismuthoxyd in Salpetersäure sehr leicht löslich ist, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Findet dagegen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das arsenhaltige Wismuth von vorn herein starke Erhitzung statt, so verwandelt sich das Arsen sofort in Arsensäure; diese aber bildet bekanntlich mit Wismuthoxyd ein in Salpetersäure zwar nicht ganz unlösliches, aber doch ein sehr schwer lösliches Salz. Das weisse, dichte Pulver, das sich unter den angedeuteten Be-

[1]) So wenigstens verhält es sich mit einem von Gehe in Dresden bezogenen, mir jetzt zur Untersuchung vorliegenden Brode von Raffinatwismuth.

dingungen ausscheidet, ist also nichts Anderes als arsensaures Wismuthoxyd.

Dieses Salz, auf das ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher zurückkommen werde, ist in Wasser so gut wie unlöslich. Die mehrfach gemachte Angabe, dass es auch in Salpetersäure unlöslich sei, ist nicht richtig: es wird von dieser Säure in geringer Menge aufgelöst, und zwar mehr von heisser als von kalter, und mehr von concentrirter als von verdünnter Säure. Dagegen ist es, wie Salkowski[1]) beobachtet hat, bei Anwesenheit von Arsensäure oder von arsensaurem Kali selbst in starker Salpetersäure unlöslich.

Ich habe nun gefunden, dass das arsensaure Wismuthoxyd auch unlöslich ist in einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd, die möglichst wenig freie Salpetersäure enthält.[2]) Dies Verhalten verdient Beachtung, denn es giebt, wie im Folgenden näher gezeigt werden wird, das willkommene Mittel an die Hand, direct aus arsenhaltigem Wismuth völlig arsenfreies basisch-salpetersaures Wismuthoxyd (das Bismuthum subnitricum der Pharmacopöe) darzustellen.

Das Wismuth, das bei der hier zu besprechenden Untersuchung als Material gedient hat, war von der hiesigen Firma Lampe, Kaufmann u. Co. in Form eines etwa 10 Kilo wiegenden Bruchstücks von einem grösseren Kuchen und unter der Bezeichnung „sächsisches Wismuth“ bezogen. Dasselbe gab vor dem Löthrohr eine starke und deutliche Reaction auf Arsen; es zeigte grossblätterigen Bruch und auf den frischen, breiten Bruchflächen eine nur sehr schwach in's Röthliche getönte Farbe.

Behufs der Analyse wurden 2,012 Grm. des zuvor in staubfeines Pulver verwandelten Metalles mit dem Sechsfachen eines Gemenges

---

[1]) Dies. Journ. **104**, 170.

[2]) Es mag bei dieser Gelegenheit an das analoge Verhalten des phosphorsauren Wismuthoxyds erinnert werden. H. Rose sagt in der französischen Ausgabe seines analytischen Handbuchs (Bd. I, S. 139) betreffs des Niederschlages, der durch phosphorsaures Natron in Wismuthlösungen hervorgebracht wird, wörtlich: „il n'est cependant pas soluble dans un excès de la dissolution de sesquioxyde de bismuth.“

aus gleichen Theilen reiner Soda und Schwefel geschmolzen; der wässrige Auszug der Schmelze wurde mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag (durch wenig mit in die Lösung der Schmelze übergegangenes Kupfer licht bräunlich gefärbt) nach 18 Stunden abfiltrirt, völlig ausgewaschen und einige Zeit mit verdünntem Ammoniak behandelt. Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Flüssigkeit zur Sicherheit noch etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt und das ausgeschiedene Schwefelarsen auf bekannte Weise in arsensaure Ammoniak-Magnesia verwandelt. Diese wog nach dem Trocknen bei 98° 0,026 Grm.

Das bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser hinterbliebene Schwefelwismuth[1]) wurde durch Salpetersäure zersetzt und aus der Lösung durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt. Dieses wog nach dem Glühen 2,222 Grm. Aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat wurde durch einige Tropfen Salzsäure eine Spur Silber gefällt. Die vom Chlorsilber (0,0025 Grm.) abfiltrirte Flüssigkeit, die noch eine Spur Kupfer enthielt, wurde auf einen kleinen Rest abgedampft, derselben die Lösung der geringen Kupfermenge zugesetzt, die in den wässrigen Auszug der Schmelze übergegangen und dem mit Ammoniak behandelten Schwefel (s. oben) durch Digestion mit Salpetersäure entzogen war. Das durch Kali gefällte Kupferoxyd wog 0,008 Grm,

Es wurden also gefunden:

99,011	Proc.	Wismuth,
0,099	„	Silber,
0,318	„	Kupfer,
0,510	„	Arsen.
99,938		

Das untersuchte Wismuth erweist sich daher — in Uebereinstimmung mit seinem Verhalten vor dem Löthrohr — als eine ungewöhnlich arsenreiche Sorte. Dasselbe enthält übrigens ausser den angeführten Bestandtheilen Spuren von Selen, wie an einer späteren Stelle näher nachgewiesen werden wird.

Bei der weiteren Untersuchung dieses Wismuths wurde nun wiederholt beobachtet, dass wenn die Auflösung des Metalls in Salpetersäure unter starkem Erhitzen und unter

---

[1]) Das Schwefelwismuth war, ehe es zur weiteren Behandlung kam, der Sicherheit halber nochmals mit Soda und Schwefel geschmolzen und der wässrige Auszug der Schmelze auf Arsen untersucht worden: es fand sich keine Spur davon.

Vermeidung eines Ueberschusses von Säure stattgefunden hatte, die von dem weissen Bodensatz sorgfältig abgeklärte Lösung Arsen in nachweisbarer Menge nicht enthielt. Es war demnach die ganze Menge des Arsens und zwar allem Anschein nach als arsensaures Wismuthoxyd im unlöslichen Rückstande hinterblieben; daraus aber durfte mit einiger Berechtigung auf die Unlöslichkeit dieses Salzes in einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd geschlossen werden.

Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, wurde bei einer zweiten, mit demselben Wismuth angestellten Analyse folgendermaassen verfahren:

2,075 Grm. des gröblich gepulverten Metalls wurden in der eben nöthigen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 unter starkem Erhitzen gelöst und die Lösung nach längerem Stehen in einem Cylinderglase völlig klar von dem weissen Bodensatz abgegossen. Dieser wurde, um einer theilweisen Auflösung des arsensauren Wismuthoxyds sicher vorzubeugen, mit wenig Wasser auf ein kleines gewogenes Filter übertragen und mit Wasser völlig ausgewaschen. Bei dieser Behandlung konnte freilich nicht vermieden werden, dass dem arsensauren Wismuthoxyd eine kleine Menge von basischem Wismuthnitrat beigemengt blieb; doch war dies für die genaue Bestimmung des Arsens in keiner Weise nachtheilig. Der getrocknete Rückstand, dessen Gewicht beiläufig 0,064 Grm. betrug, wurde darauf mit Soda und Schwefel geschmolzen, und das in die wässrige Lösung der Schmelze übergegangene Arsen auf bekannte Weise in arsensaure Ammoniak-Magnesia verwandelt. Diese wog nach dem Trocknen bei 98° 0,0265 Grm.

In der erhaltenen Wismuthlösung, nachdem derselben die kleine von der Arsensäure getrennte Menge Wismuthoxyd zugefügt war, wurden ebenso wie bei der ersten Analyse Wismuth, Silber und Kupfer bestimmt. Es wurden erhalten 2,292 Grm. Wismuthoxyd, 0,0025 Grm. Chlorsilber und 0,008 Grm. Kupferoxyd.

Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung des Wismuths zu

99,031	Proc.	Wismuth,
0,092	„	Silber,
0,308	„	Kupfer,
0,504	„	Arsen.
99,935		

Wie man sieht, stimmt die bei dieser Analyse (und zwar lediglich im unlöslichen Rückstande) gefundene Arsen-

menge mit der bei der ersten Analyse beobachteten (0,510 Proc.) fast genau überein, und daraus ergiebt sich denn mit einfacher Consequenz, dass das arsensaure Wismuthoxyd in einer concentrirten und möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in der That so gut wie unlöslich ist.

Um dies indess noch sicherer zu beweisen, und um zugleich auf experimentellem Wege festzustellen, ob und in wie weit sich die Unlöslichkeit des arsensauren Wismuthoxyds für die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds verwerthen lasse, wurde mit einer etwas höher gegriffenen Menge, und zwar mit 20 Grm., desselben Wismuths folgender Versuch angestellt.

Das gröblich gepulverte Metall wurde schnell hinter einander in kleinen Portionen in 100 Grm. Salpetersäure (1,2), die vorher bis auf 75° erhitzt worden waren, eingetragen. Anfangs und bis etwa ein Drittel des Metalls gelöst war, blieb die Flüssigkeit klar, dann trat unter Ausscheidung von arsensaurem Wismuthoxyd Trübung ein, die sich schnell und zusehends in dem Maasse verstärkte, als der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure ab- und zugleich der Gehalt derselben an Wismuthnitrat zunahm. Nach völliger Auflösung des Metalls wurde das Ganze noch kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt.

Nach mehrtägigem Stehen konnte die Lösung völlig klar und fast ganz vom weissen, dichten Bodensatz abgegossen werden. Der letztere, dem übrigens kein basisch-salpetersaures Wismuthoxyd beigemengt war, wurde darauf mit etwas kalter, mässig verdünnter Essigsäure — worin, wie inzwischen beobachtet worden war, arsensaures Wismuthoxyd nahezu unlöslich ist — auf ein gewogenes Filter übertragen, zuerst mit stärker verdünnter Essigsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug 0,483 Grm. Da derselbe indess bei der Behandlung mit Salzsäure, worin sich arsensaures Wismuthoxyd bekanntlich sehr leicht auflöst, 0,002 Grm. unlöslichen Rückstand (darin eine Spur Selen) hinterliess, so betrug das Gewicht in Wirklichkeit nur 0,481 Grm.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten arsensauren Wismuthoxyds ist nach der Untersuchung von Salkowski (l. c.) ausgedrückt durch die Formel:

$$Bi_2O_3, As_2O_5 + H_2O.$$

Legt man diese der Berechnung zu Grunde, so ergiebt sich aus jenen, als unlöslicher Rückstand hinterbliebenen 0,481 Grm. arsensauren Wismuthoxyds der Arsengehalt des angewandten Wismuths zu 0,507 Proc.

Die nahe Coincidenz dieser Zahl mit den Ergebnissen der früheren Bestimmungen (0,510 und 0,504 Proc. As) liess zwar schon erkennen, dass in die vom Bodensatz klar abgegossene Lösung Arsen nicht oder doch höchstens in Spuren übergegangen sein konnte; trotzdem wurde diese Lösung genau auf Arsen untersucht.

Der zehnte Theil derselben, worin etwa 2 Grm. Wismuth enthalten waren, wurde nach Zusatz von 2 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und der Rückstand, nachdem er so lange im Wasserbade erwärmt war, als noch saure Dämpfe entwichen, mit dem dreifachen Gewicht chlorfreier Soda und eben so viel Schwefel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser erschöpft, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Der gefällte, durch eine Spur von beigemengtem Schwefelkupfer schwach bräunlich gefärbte Schwefel wurde nach 18stündigem Stehen der Flüssigkeit abfiltrirt, vollständig ausgewaschen, vom Filter abgespritzt und einige Zeit mit verdünntem Ammoniak behandelt.

Der vom abfiltrirten ammoniakalischen Auszuge hinterbliebene, höchst unbedeutende Abdampfrückstand wurde zwei Mal mit wenig Salpetersäure aufgenommen und damit zur Trockne verdunstet, darauf mit einigen Tropfen Salpetersäure in einen kleinen Porzellantiegel übertragen, die Flüssigkeit mit reiner Soda schwach übersättigt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand bei langsam gesteigerter Hitze geschmolzen. Die erkaltete Masse wurde mit einem Ueberschuss von reiner Schwefelsäure bis zur Vertreibung der Salpetersäure erhitzt, der saure Rest in wenig destil-

lirtem Wasser gelöst, und die Lösung in den Marsh'schen Apparat übertragen.

Nach $^1/_4$stündigem Durchleiten des Gases durch die an zwei Stellen zum Glühen erhitzte Glasröhre wurde ein deutlicher Arsenspiegel nicht beobachtet. Auch das aus dem Rest der Lauge bereitete basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, in der oben angegebenen Weise geprüft, wurde, wie zu erwarten war, völlig frei von Arsen gefunden.

Nach diesen nicht ungünstigen Versuchsergebnissen erübrigte nur noch, für die technische Brauchbarkeit der immerhin nur im kleineren Maassstabe geprüften und bewährt gefundenen Methode durch im Grossen ausgeführte Versuche die experimentellen Beweise zu erbringen.

Es sind daher auf meine Veranlassung und nach den von mir gegebenen Andeutungen im Laboratorium der hiesigen königl. Hofapotheke einige Versuche angestellt worden, bei denen jedesmal 2 Kgrm. desselben Wismuths zur Verwendung kamen, dessen Analyse oben (S. 421) mitgetheilt ist, und das wegen seines ungewöhnlich hohen Gehaltes an Arsen für den vorliegenden Zweck besonders geeignet erschien. Diese Versuche, unter der umsichtigen Leitung des Herrn Hofapothekers Dr. Hörmann ausgeführt, haben die Brauchbarkeit der in Rede stehenden Methode auch für den grösseren Maassstab in erfreulicher Weise bestätigt.

Ich fasse das Wesentliche über die Ausführung und die Ergebnisse dieser Versuche im Folgenden kurz zusammen, wobei ich zugleich bemerke, dass die in den verschiedenen Arbeitsstadien genommenen Proben alle von mir selbst untersucht worden sind.

1. Die Auflösung des Wismuths und der unlösliche Rückstand.

Das Wismuth (je 2 Kgrm.) wurde als gröbliches Pulver in die zuvor auf 75—90° erhitzte Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,2) ohne Unterbrechung in kleinen Portionen eingetragen, so dass unter steter lebhafter Gasentwicklung eine heftige Einwirkung stattfand. Als diese gegen das Ende der

Operation und in dem Maasse, als die Flüssigkeit an freier Salpetersäure mehr und mehr verarmte, sich abzuschwächen begann, wurde sie durch etwas verstärktes Erhitzen der Wismuthlösung zu unterstützen versucht.

Auch bei diesen, im grösseren Maassstabe ausgeführten Versuchen wurde beobachtet, dass, sobald etwas mehr als ein Drittel des Wismuths in die Säure eingetragen war, Trübung durch sich ausscheidendes arsensaures Wismuthoxyd eintrat.

Zugleich aber zeigte sich, dass wenn auf 2 Kgrm. Wismuth — gemäss der bisherigen Vorschrift — nur 9 Kgrm. Salpetersäure angewendet wurden, nach erfolgter Auflösung des Metalls, und schon während derselben, eine ziemlich starke Ausscheidung von basisch-salpetersaurem (neben dem arsensauren) Wismuthoxyd stattfand. Es beruht dies offenbar darauf, dass in Folge der lebhaften Gasentwicklung, von der die Auflösung des Wismuths begleitet war, ein Theil der Salpetersäure sich, ohne zur Wirkung gelangt zu sein, verflüchtigt hatte.

Da nun einerseits, wollte man der möglichst vollständigen Oxydation des Arsens zu Arsensäure sicher sein, die heftige Action bei der Auflösung des Metalls nicht abgeschwächt werden durfte, andererseits die Anbringung einer Vorrichtung zur Condensation der entweichenden Salpetersäure den Apparat unbeholfen gemacht und das gleichmässige Eintragen des Metalls wesentlich erschwert haben würde, so wurden bei den späteren Versuchen 10 Kgrm. Salpetersäure (auf 2 Kgrm. Wismuth) angewendet. Bei diesem Verhältnisse war die Ausscheidung von basischem Wismuthnitrat eine verhältnissmässig nur unbedeutende, ihr Gewicht betrug im Durchschnitt etwa 50 Grm.

Wenn schon diese Ausscheidung einen geringen Verlust bezeichnet, so hat sie doch auch, wie mir scheint, ihre vortheilhafte Seite, denn sie beweist, dass in der Wismuthlauge keine oder doch nur noch sehr wenig freie Salpetersäure enthalten ist, und sie bietet daher für die möglichst vollständige Abscheidung des arsensauren Wismuthoxyds eine nicht zu unterschätzende Gewähr.

Um das im unlöslichen Rückstande hinterbliebene arsensaure Wismuthoxyd wenigstens annähernd seiner Menge nach zu bestimmen, wurde der Rückstand mit Salpetersäure digerirt; dabei löste sich freilich in dem unvermeidlichen Ueberschuss von Salpetersäure neben dem basisch-salpetersauren auch etwas arsensaures Wismuthoxyd, die Hauptmenge desselben aber blieb ungelöst. Es wurden auf diese Weise bei jeder Arbeit (aus je 2 Kgrm. Wismuth) einige 40 Grm. arsensaures Wismuthoxyd [1]) erhalten.

2. Die Wismuthlauge.

Wollte man, wie es bei der jetzt üblichen Methode zu geschehen pflegt, die Wismuthlauge, ohne sie vom unlöslichen Rückstande zu trennen, mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnen, so würde man einen schweren, die Brauchbarkeit des ganzen Verfahrens in Frage stellenden Fehler begehen. Das arsensaure Wismuthoxyd ist nämlich nur in einer concentrirten Wismuthnitratlauge unlöslich, von verdünnter Wismuthlauge dagegen wird es in zwar geringer, immerhin aber beachtenswerther Menge aufgelöst. Jede Verdünnung muss daher nachtheilig wirken.

15 Grm. einer solchen verdünnten Lauge, die einige Zeit mit dem unlöslichen Bodensatz in Berührung geblieben war, gaben, nach der oben S. 424 beschriebenen Methode untersucht, einen ziemlich starken

---

[1]) Als dies Salz, das übrigens schmutzig weiss erschien, behufs vollständiger Entwässerung stark erhitzt wurde, zeigte sich der charakteristische Geruch nach verbrennendem Selen, auch beschlug die untere Wand des Tiegeldeckels mit einem schwachen, schwarzbraunen Anflug, der sich bei der Untersuchung (Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit schwefliger Säure) als Selen zu erkennen gab. Die Menge dieses Selens war augenscheinlich nur eine sehr geringe, und wenn man berücksichtigt, dass sie aus 2 Kgrm. Wismuth herrührte, so ergiebt sich, dass im letzteren in der That nur Spuren von Selen enthalten waren.

Schwer zu erklären ist es, wie das Selen, obschon es während der Auflösung des Wismuths dauernd der Wirkung heisser Salpetersäure ausgesetzt war, sich — und zwar allem Anschein nach zum bei Weitem grössten Theile — der Oxydation entziehen und im unlösliehen Rückstande hinterbleiben konnte.

und dichten Arsenspiegel, während in der concentrirten Lauge, wie sogleich gezeigt werden soll, nur Spuren von Arsen enthalten waren.

Die concentrirte Lauge darf daher nicht mit Wasser verdünnt werden; sie ist, nachdem sie behufs völliger Klärung durch (mit heisser Salpetersäure ausgezogenen) Asbest filtrirt worden, ohne Weiteres zur Krystallisation abzudampfen.

Demgemäss wurde hier verfahren. Zunächst aber wurde die geklärte, concentrirte Lauge genau auf Arsen geprüft.

10 Grm. einer solchen, ganz ebenso wie die verdünnte Lauge untersucht, gaben einen höchst unbedeutenden Arsenspiegel von nur ganz geringer Erstreckung, und nur beim Dahinterhalten einer weissen Porzellanfläche deutlich erkennbar.

Ich habe versucht, die Menge von Arsen, durch welche diese schwache Spiegelbildung verursacht war, quantitativ zu bestimmen. Dabei wurden aus 20 Grm. derselben Lauge 0,25 Mgrm. Schwefelarsen[1]), entsprechend 0,19 Mgrm. Arsen, abgeschieden. Es wareu folglich in jenen 10 Grm. Lauge, die im Marsh'schen Apparate den schwachen Spiegel gegeben hatten, 0,095 Mgrm. oder $\frac{9{,}5}{1000000}$ Arsen enthalten.

Es handelt sich hier also, wie man sieht, nur um Spuren von Arsen, wie sie zwar durch das Marsh'sche Verfahren bei dessen hoher Schärfe noch zur Anschauung gelangen, wie sie aber bei unseren gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methoden, selbst wenn das Untersuchungsobject in relativ grosser Menge angewendet wird, kaum noch mit völliger Sicherheit bestimmbar sind.

Dass bei diesen im Grossen ausgeführten Versuchen die Lauge überhaupt nicht völlig arsenfrei erhalten wurde, dürfte seinen Grund darin haben, dass bei der Auflösung des Wismuths, und zwar im letzten Stadium derselben, in Folge der Verarmung der Flüssigkeit an freier Salpetersäure und der

---

[1]) Auch bei dieser Bestimmung wurde die auf S. 424 beschriebene Methode angewendet, mit dem Unterschiede jedoch, dass der vom Ammoniakauszuge hinterbliebene Abdampfrückstand wieder mit einigen Tropfen Ammoniak aufgenommen, die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einigen Tropfen klaren Schwefelwasserstoffwassers versetzt wurde. Erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit im verschlossenen Reagensglase schied sich die oben angegebene Spur vom Schwefelarsen ab.

dadurch bedingten abgeschwächten Einwirkung der letzteren auf den Rest des Wismuths, Spuren von Arsen sich der völligen Oxydation zu Arsensäure entzogen und als arsenige Säure in die Lösung übergingen. — Arbeitet man im kleinen Maassstabe, der es besser als der grosse gestattet, durch fortgesetztes stärkeres Erhitzen der Flüssigkeit bis zur völligen Auflösung des Wismuths eine energische Action zu unterhalten, so gelingt es, wie der oben S. 424 beschriebene Versuch zeigt, ohne Weiteres eine arsenfreie Lauge zu gewinnen.

3. Der Krystallanschuss und das basische Salz.

Glücklicherweise war die in die Wismuthlauge übergegangene Arsenmenge, wie die oben mitgetheilten Zahlen beweisen, äusserst gering und viel zu unbedeutend, als dass sie im weiteren Verlaufe der Arbeit die Darstellung von arsenfreiem, basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd zu beeinträchtigen vermocht hätte.

In der That erwiesen sich schon die aus der Lauge durch Abdampfen erhaltenen Krystallanschüsse von neutralem Salz, nachdem sie gründlich mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschen waren, frei von Arsen.

Zur Untersuchung wurden jedesmal 2,5—3 Grm. der Krystalle verwendet. Sie wurden in 5—10 Ccm. Wasser vertheilt, 2 Grm. concentrirter Schwefelsäure zugefügt und damit zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit Soda und Schwefel geschmolzen. Die weitere Untersuchung erfolgte ganz ebenso, wie es auf S. 424 angegeben ist, unter schliesslicher Zuhülfenahme des Marsh'schen Apparates. Es wurde in keinem Falle eine deutliche Spiegelbildung beobachtet.

Das in der ursprünglichen Lösung enthaltene Arsen war demnach ganz in die von den Krystallen getrennte Mutterlauge übergegangen. In dieser aber, die übrigens bei der Untersuchung (von nur 3 Grm.) starke Arsenspiegel gab, konnte es offenbar nur in einer leicht löslichen Form enthalten sein, also wohl schwerlich als arsensaures, sehr wahr-

scheinlich dagegen als arsenigsaures Wismuthoxyd. Ich finde hierin eine Bestätigung für die oben ausgesprochene Ansicht, wonach bei der Auflösung des Wismuths, und zwar gegen das Ende der Operation Spuren von Arsen als arsenige Säure in Lösung übergehen.

Obschon es nun nicht zweifelhaft erscheinen konnte, dass auch das aus den Krystallanschüssen (nach dem üblichen Verfahren) bereitete basisch-salpetersaure Salz frei von Arsen sein müsse, so habe ich doch zur völligen Sicherheit das bei den verschiedenen Darstellungen gewonnene Präparat genau auf Arsen untersucht. Dabei wurden zu den einzelnen Versuchen je 2 Grm. des basischen Salzes angewendet; übrigens wurde ganz ebenso verfahren, wie bei der Untersuchung der Krystallanschüsse. Es zeigte sich in keinem einzigen Falle auch nur die geringste Spiegelbildung, die Präparate waren also sämmtlich völlig arsenfrei.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 2 Kgrm., kam also dem Gewichte des angewandten Wismuths nahezu gleich.

Wenn es nach den vorstehenden Darlegungen als ausgemacht gelten darf, dass sich direct aus arsenhaltigem Wismuth völlig arsenfreies, basisch-salpetersaures Salz darstellen lässt, so möchte es kaum noch angezeigt erscheinen, das zu pharmaceutischen Zwecken dienende Wismuth vor seiner Verwendung behufs Entfernung des Arsens einer besonderen Reinigung zu unterwerfen. Ohnehin führen die für den Zweck dieser Reinigung in Vorschlag gebrachten Methoden nicht alle mit gleicher Sicherheit zum Ziele; ausserdem pflegen dieselben, mag man sich nun der Schmelzung des rohen Metalls mit Salpeter, oder mit einem Gemenge von Schwefel und Soda, oder (nach dem Vorschlage von C. Mehu[1]) mit Weinstein bedienen, mit nicht unerheblichen Verlusten an Wismuth verbunden zu sein. Gerade dasjenige Reinigungsverfahren, das ich nach eigenen Beobachtungen — wofern es sich nur um die sichere Beseitigung des Arsens

[1]) Annuaire Pharm. 1873, S. 23.

handelt — als das wirksamste anzusprechen Grund habe, (Zusammenschmelzen des fein gepulverten Wismuths mit $^1/_8$ Soda und $^1/_{64}$ Schwefel) bedingt einen empfindlichen Verlust in Folge der Bildung des früher von mir[1]) beschriebenen Schwefelsalzes Na_2S, Bi_2S_3, welches in die über dem Wismuth sich ansammelnde Schmelze (unpassend Schlacke genannt) übergeht.

Ob die von Thürach[2]) zur Darstellung eines völlig eisenfreien Wismuths bewährt gefundene Methode ($^1/_4$stündiges Schmelzen des rohen Wismuths unter einer Decke von chlorsaurem Kali mit einem Zusatz von 2—5 Proc. Soda) auch ein völlig arsenfreies Metall liefert, muss wohl als zweifelhaft angesehen werden.

Auch wenn man nach dem Vorschlage von Biltz[3]) das rohe Wismuth in einer eisernen Schale unter einem das geschmolzene Metall deckenden Gemisch von Kalihydrat und Salpeter unter stetem Umrühren eine Stunde lang stark erhitzt, gelingt es nach Biltz's eigenen Beobachtungen nicht, ein völlig arsenfreies Wismuth zu erhalten.

Dass, wenn ungereinigtes, arsenhaltiges Wismuth nach dem bisher üblichen Verfahren auf basisches Wismuthnitrat verarbeitet wird, auf die Gewinnung eines völlig arsenfreien Präparates nicht mit Sicherheit zu zählen ist, darüber dürfte kaum ein Zweifel bestehen.

Nichts desto weniger lässt die deutsche Pharmacopöe zur Darstellung des Bismuth. subnitr. gewöhnliches, also ungereinigtes Wismuth anwenden, verlangt aber zugleich ein von Arsen völlig freies Präparat. Es muss demnach wohl vorausgesetzt worden sein, dass die zur Bereitung des letzteren vorgeschriebene Methode für die vollständige Entfernung des etwa vorhandenen Arsens hinreichende Garantie biete. Diese Voraussetzung ist nach meinem Dafürhalten nicht zutreffend.

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 309.

[2]) Dies. Journ. [2] **14**, 309.

[3]) Kritische u. praktische Notizen zur Pharmacopoea Germanica. Erfurt 1878, Artikel: Bismuth. subnitr.

Wird, wie die Pharmacopöe vorschreibt, das Wismuth allmählich in die kalte Salpetersäure eingetragen und nur zuletzt die Wirkung durch mässiges Erwärmen (leni calore) unterstützt, so sind das gerade die Bedingungen, unter denen nicht arsensaures, sondern wesentlich arsenigsaures Wismuthoxyd entsteht.

Dieses Salz, das in Salpetersäure sehr leicht löslich ist, geht nun vollständig in die Wismuthlauge über, um sich, wenn auch in allmählich verringerter Menge, durch alle weiteren Stadien der Arbeit hindurchzuziehen, und um schliesslich selbst das zu fällende basisch-salpetersaure Salz mit einer bedenklichen Verunreinigung zu bedrohen. Man erwäge, dass wenn 2 Kgrm. eines Wismuths, das $^1/_4$ Proc. Arsen enthält (ein nicht seltener Fall), kalt in Salpetersäure gelöst werden, 6,6 Grm. arsenige Säure in die Lauge gelangen. Zur vollständigen und sicheren Beseitigung solcher Mengen arseniger Säure (oder der entsprechenden Mengen von arsenigsaurem Wismuthoxyd) dürften alle in der Methode selbst liegenden Reinigungsmomente (partielle Fällung der Lauge durch Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, Auskrystallisiren des neutralen und Fällung des basischen Salzes) sich kaum als hinreichend wirksam und durchgreifend erweisen.

Kurz, die von der deutschen Pharmacopöe für die Bereitung des Bismuth. subnitr. gegebene Vorschrift lässt bezüglich der vollständigen Entfernung des Arsens die wünschenswerthe Sicherheit vermissen.

Auch das in chemischen Fabriken dargestellte basisch-salpetersaure Wismuthoxyd ist nicht immer völlig frei von Arsen. In der That lassen sich in manchen (nicht in allen) Sorten des käuflichen Präparates unschwer kleine Mengen von Arsen nachweisen, besonders wenn man die letzte Entscheidung über die Anwesenheit desselben dem Marsh'schen Apparate überlässt.

Dies wird auch von anderen Seiten bestätigt.

Schon vor längerer Zeit hat Herapath[1]) auf den oft

[1]) Pharm. J. Trans. IV, S. 302.

0,05 bis 0,1 Proc. betragenden Arsengehalt der käuflichen, als Arzneimittel verwendeten Wismuthsalze aufmerksam gemacht.[1])

Biltz (l. c.), der sich mit dem betreffenden Gegenstande sehr eingehend beschäftigt zu haben scheint, hat es geradezu ausgesprochen, dass ihm bis jetzt kein basisches Wismuthnitrat vorgekommen sei, welches sich absolut frei von Arsen gezeigt hätte.

Bei dieser Sachlage und da noch häufig genug arsenhaltiges Wismuth zur Verwendung kommt, darf das im Vorstehenden besprochene Verfahren wohl einige Beachtung beanspruchen. Dasselbe unterscheidet sich von dem bisher üblichen nur dadurch,

1) dass das Wismuth in die zuvor erhitzte Salpetersäure eingetragen, und dass die Auflösung des Metalls unter heftiger und energischer Einwirkung der Säure zu Ende geführt wird; ferner

2) dadurch, dass die geklärte, nöthigenfalls dnrch Asbest filtrirte Wismuthlauge ohne Weiteres und ohne vorherige Verdünnung mit Wasser zur Krystallisation verdampft wird.

Die Krystallanschüsse werden dann ganz ebenso, wie bisher üblich war, weiter verarbeitet.

---

[1]) Der bei dieser Gelegenheit von Herapath gemachte Vorschlag, wonach das zuerst erhaltene Wismuthpräparat zur Entfernung des Arsens wiederholt mit Natronlauge ausgekocht, das ausgewaschene Oxyd in wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung wieder durch Wasser gefällt werden soll, kann nach meinem Dafürhalten nicht als ein glücklicher bezeichnet werden. Selbst wenn man davon absieht, dass bei wiederholter Auflösung und Fällung des basischen Wismuthsalzes erhebliche Verluste entstehen, so darf doch nicht unbeachtet bleiben, dass es kaum gelingt, den Verbindungen des Wismuthoxyds mit den Säuren des Arsens durch wiederholtes Kochen mit Kali- oder Natronlauge den letzten Rest von Arsen zu entziehen. Ich wenigstens habe auf diese Weise eine vollständige Zersetzung nicht bewirken können. Auch Salkowski (l. c.) hat am arsensauren Wismuthoxyd beobachtet, dass es durch ätzende Alkalien selbst in der Siedhitze und bei wiederholter Behandlung nicht vollständig zersetzt wird. — Dass bei dem Verfahren von Herapath der grösste Theil des Arsens den Wismuthniederschlägen entzogen wird, lässt sich wohl nicht bezweifeln.

Dass dies Verfahren im Vergleich zum älteren etwas mehr Salpetersäure erfordert — und zwar für 2 Kgrm. zu verarbeitenden Wismuths 1 Kgrm. Salpetersäure mehr —, gereicht demselben zwar nicht gerade zur Empfehlung, doch meine ich, dass man sich dies verhältnissmässig geringe Opfer schon gefallen lassen kann um den Preis, ein völlig arsenfreies basisches Nitrat zu erhalten.

Bei der Leichtigkeit und Sicherheit aber, mit der die vorgeschlagene Methode ein solches darzustellen gestattet, wird billigerweise verlangt werden können, dass dasselbe, in geeigneter Weise vorbereitet, die Prüfung im Marsh'schen Apparate bestehe.

Berlin, im Juni 1879.

Ueber die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff;

von

J. W. Gunning.

Im 19. Bande, S. 337 dieses Journals veröffentlichte M. Nencki eine Abhandlung über oben bezeichneten Gegenstand, welche dazu bestimmt ist, die Pasteur'sche Lehre von der Anaërobiose nicht nur gegen meine Angriffe zu schützen, sondern auch dieselbe mit neuen Versuchen fester zu begründen.

Ich hatte eine grosse Zahl Versuche mitgetheilt, deren Resultate ausnahmslos folgende waren:

1. Wenn frische fäulnissfähige Substanzen, mit einer kleinen Menge derselben Substanz in faulendem Zustande inficirt, in fast ganz damit angefüllten und dann entweder luftleer gemachten oder mit möglichst sauerstofffreien Gasen gefüllten zugeschmolzenen Glasapparaten aufbewahrt werden, so stellt sich die Fäulniss nur für kurze Zeit ein, wird dann sistirt, und die Substanzen bleiben von jetzt an unverändert.

2. Die Zeit, die vergeht zwischen dem Zuschmelzen der Apparate bis zu dem Aufhören der Fäulnisserscheinungen,

ist länger oder kürzer, je nachdem die Construction und die Grösse des Gasraumes der Apparate, die Bereitung der Gase und die Leistungsfähigkeit der Luftpumpe weniger oder besser die vollständige Fortschaffung des Sauerstoffs verbürgen.

3. Auch der anfänglichen Fäulniss kann fast vollkommen vorgebeugt werden, wenn die Apparate so eingerichtet sind, dass ein gewisser Theil davon eine Sauerstoff absorbirende Mischung (z. B. eine mit Indigosolution vermischte Auflösung von Traubenzucker in Natronlauge) enthält, und gleich nach dem Einfüllen und Zuschmelzen so lange einer Temperatur von 0° ausgesetzt werden, bis angenommen werden kann, dass die Sauerstoffabsorption vollständig sei. Die bis dahin nicht eingetretene Fäulniss bleibt dann auch in der Brutwärme aus.

4. In allen diesen Fällen werden die Fäulnissorganismen getödtet; denn wenn man nach genügender Zeit die Apparate öffnet mit der Vorsicht, dass nur filtrirte Luft eintreten kann, so verändern die Substanzen sich dennoch nicht weiter.

Herr Nencki hat nun die factischen Resultate, so weit er die betreffenden Versuche wiederholte, bestätigt gefunden, widerspricht aber dem von mir darauf gebautem Satze, dass die Fäulnissorganismen Sauerstoff bedürfen, und die sogenannte Anaërobiose somit für dieselben nicht existire.

Dreierlei Bedenken führt Herr Nencki dagegen an:

A. Es giebt anaërobie und aërobie Organismen in einer faulenden Flüssigkeit. Es war denkbar, dass die Tropfen faulender Flüssigkeit, mit denen ich die Substanzen inficirte, zufälligerweise nur Spaltpilze letzterer Art enthielten.

B. Die Fäulnissorganismen seien in meinen Versuchen nicht dadurch getödtet worden, dass sie keinen Sauerstoff erhielten, sondern durch die Anhäufung der flüchtigen Zersetzungsproducte, die wegen des hermetischen Verschlusses nicht entweichen könnten.

C. Herrn Nencki's eigene Versuche mit Pankreas in — wie er behauptet — vollständig sauerstofffreien Räumen, wo dessen ungeachtet die Fäulniss in quantitativ bestimm-

barem Maasse eintrat, sollen die Unrichtigkeit meiner Anschauung beweisen.

Auf diese Bedenken erlaube ich mir Einiges zu erwiedern. Ich fange mit dem unter C genannten Bedenken an und gestehe, dass ich auf Grund meiner vielen Erfahrungen an die Abwesenheit des Sauerstoffs in den Nencki'schen Apparaten durchaus nicht glaube. Mein geehrter Gegner hat offenbar dieser Seite des Problems nicht die gebührende Aufmerksamkeit gewidmet. Ich habe früher[1]) durch Versuche bewiesen, dass weder Luftpumpe, noch die gewöhnlichen Verschlussmittel und Versuchsanordnungen, noch die üblichen Bereitungs- und Reinigungsweisen der Gase, selbst nicht die Anwesenheit von überschüssigen reducirenden Stoffen eine feste und für derartige Versuche, wie die in Rede stehenden, genügende Garantie für die Abwesenheit des Sauerstoffs bieten. Die meisten der neuesten Nencki'schen Apparate habe ich auch jetzt wieder in dieser Richtung geprüft und, wie zu erwarten war, als unzulässig erkannt. Beispielsweise habe ich Kölbchen, wie die S. 338 seiner Abhandlung erwähnten, nicht nur 15 bis 20 Minuten, sondern Stunden lang an einem Körting'schen Aspirator, der mit einer Kraft von 745 Mm. Quecksilberdruck arbeitete, ausgesogen, während die Flüssigkeit (eine mit etwas $Na_2S_2O_3$ versetzte verdünnte Eisenvitriollösung) von Zeit zu Zeit einige Minuten bei wallendem Kochen erhalten wurde. Nachdem die Kölbchen am Aspirator zugeschmolzen, und der an der Innenseite des Halses angeklebte, mit Ferrocyankalium getränkte Papierstreifen mit der Eisenlösung benetzt war, trat nach einigen Minuten ausnahmslos stärkste Bläuung hervor.

Die gewöhnlichen Ausdrücke „vollkommener Sauerstoffabschluss", „selbstverständige Abwesenheit des Sauerstoffs" und dergl. haben nur einen relativen Werth; sie deuten an, dass man die bis jetzt zu dem Zwecke üblichen Mittel angewendet hat. Sobald aber Anforderungen gestellt werden, die ausser diesem Kreise liegen, sind dieselben aller Beweis-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 314; auch **17**, 269 ff.

kraft ledig. Zwar wird von Niemandem gefordert werden können, dass er in irgend einem Falle die absolute Abwesenheit des Sauerstoffs beweise, denn dies ist ganz einfach eine Sache der Unmöglichkeit. Da aber die letzten Spuren von Sauerstoff sich aus Versuchsräumen bei Weitem nicht so leicht fortschaffen lassen, als bis jetzt angenommen wurde, so muss der Experimentator in jedem einzelnen Falle von der Voraussetzung ausgehen, dass Sauerstoff anwesend sein kann. Nur auf dem Wege des Zweifels wird die Wissenschaft gefördert, wie das musterhafte Vorbild Pasteur's zeigt. Nun und nimmer hätte dieser Forscher in seinem Streite gegen die Generatio aequivoca so Grosses leisten können, wenn er nicht bei jedem Experiment die mögliche Anwesenheit von organischen Keimen voraussetzte.

Um so mehr halte ich den Experimentator, der nachweist, dass weisses Ferroferrocyanür (Fe_2 [$FeCy_6$]) sich in den sogenannten sauerstofffreien Räumen bläut, für berechtigt, die Thatsache, dass in solchen Räumen Fäulnisserscheinungen, sogar mit messbarer Energie auftreten können, nicht als Beweis für die Anaërobiose gelten zu lassen. Denn wo dieses Präparat sich bläut, da müssen wir freien Sauerstoff voraussetzen[1]), und wie winzig dessen Menge sein möge, die Möglichkeit, ja sogar die Wahrscheinlichkeit, dass sie für die jedesmalige Leistung der Spaltpilze genüge, ist nicht zu bestreiten.

Auf diesem Standpunkte stehe ich bis jetzt, den Versuchen von Nencki, Jeanneret, Pasteur und allen anderen gegenüber, auf welchen die gegenwärtige Lehre der Anaërobiose gegründet ist.

Der unter B genannte Einwurf, dass die Fäulniss in zugeschmolzenen Glasröhren dadurch aufhören könne, dass die flüchtigen Zersetzungsproducte sich anhäufen und einen wachsenden schädlichen Einfluss auf die Spaltpilze ausüben, ist von mehr Gewicht, obschon, wie ich glaube, nicht be-

---

[1]) Früher ist von mir bewiesen, dass die weisse Verbindung sich nicht in Folge von Wasserzersetzung bläut.

gründet. Zuerst verweise ich auf die Experimente, unter 3 S. 435 erwähnt, die leicht so ausgeführt werden können, dass sich keine Spur von Fäulnissproducten zeigt und somit von einer Anhäufung derselben keine Rede sein kann. Diese Experimente führen dennoch zu keinem anderen Resultate, als die übrigen.

Uebrigens will ich bemerken, dass ich bei meinen Versuchen nur Substanzen verwendete, die wenigstens anfänglich ohne bemerkbare Entwicklung von Wasserstoff faulen, während bei den meisten Versuchen Apparate gebraucht wurden, die Natronlauge enthielten, so dass die Kohlensäure und flüchtige Säuren absorbirt werden mussten.

Dennoch gestehe ich, dass es sehr erwünscht sein würde, die Versuchsanordnungen so zu treffen, dass die Abhängigkeit der Fäulniss schlechthin von Sauerstoff klar und unzweideutig zu Tage treten könnte. Dieses Ziel kann auf zwei Wegen erstrebt werden. Entweder müssen die Apparate so eingerichtet werden, dass die flüchtigen Producte entweichen, ohne dass gleichzeitig Sauerstoff eintreten könne, wobei zu bemerken, dass nur das Aufhören der Fäulniss als Beweis gelten kann, dass die letztgenannte Bedingung erfüllt worden ist. Oder man muss in verschlossenen Röhren Parallelversuche anstellen, die sich nur in dem Umstande von einander unterscheiden, dass die Menge Sauerstoff, womit die fäulnissfähigen Substanzen in Berührung sind, ungleich gross ist. Es muss sich dann zeigen, dass die Menge der Zersetzungsproducte mit der Menge des Sauerstoffs wächst.

Versuche, welche den zuerst ausgesprochenen Gedanken zu verwirklichen trachten, sind im Gange, und hoffe ich, über deren Ergebnisse später zu berichten.

In der zweiten Richtung ist die erste, noch ziemlich unvollkommene Versuchsreihe beendet, und erlaube ich mir, die dabei erzielten Resultate hier mitzutheilen.

Die Apparate waren von der Form, wie die Bd. 17, S. 273 abgebildeten, aber viel grösser. Jeder Apparat bestand aus zwei parallel mit einander verbundenen Glasröhren von ungefähr 3 Cm. Durchmesser und 60 Cm. Länge. Die Verbindung bestand aus einem ∩-Rohr, das vertical auf der

Achse an jedem Rohr angeschmolzen war. Die Enden der Hauptröhren waren ausgezogen und rechtwinklig umgebogen, so dass die Röhren in einer Stellung gefüllt und aufbewahrt werden konnten, dass die Oberflächen der Flüssigkeiten den Axen der Röhren parallel waren. Alle Apparate waren einander möglichst gleich und hatte jeder einen Rauminhalt von nahezu 800 Ccm.

Von jedem Apparat erhielt das eine Rohr eine bestimmte Menge einer Natronlauge, deren Gehalt an Kohlensäure zuvor bestimmt worden war; das zweite Rohr jedes Apparates erhielt dieselbe Menge einer 10procentigen lauwarmen Gelatinelösung, die kurz vorher mit einigen Procenten einer stark faulenden Leimlösung versetzt worden war. So weit war also die Anordnung in allen Apparaten dieselbe, in jedem war dieselbe Menge derselben inficirten Leimlösung mit gleich grosser Oberfläche in Berührung mit einem gleichen Raum, der mit verschiedenen Gasgemengen gefüllt werden konnte. Dieser Raum wurde in zwei Apparaten mit gewöhnlicher Luft gefüllt gelassen, zwei andere wurden mit Wasserstoff, zwei andere mit Sauerstoff gefüllt und zuletzt die Röhrenenden zugeschmolzen. Die Füllung mit Wasserstoff und Sauerstoff musste leider äusseren Umständen zufolge in ziemlich mangelhafter Weise geschehen, nämlich so, dass die Gase einige Zeit abwechselnd durch jede Oeffnung mittelst eines Kautschuckschlauchs eingeführt wurden.

Die Apparate wurden zuerst 14 Tage einer Temperatur von 40° ausgesetzt und dann vom Juli 1878[1]) bis Januar 1879 an einem Orte aufbewahrt, wo die Temperatur zwischen 12° und 20° schwankte.

Die beiden mit Wasserstoff gefüllten Röhren, wo also die Gelatine nur Spuren von Sauerstoff vorfand, zeichneten sich, sobald sie einige Zeit in gewöhnlicher Temperatur verweilt hatten, vor den anderen dadurch aus, dass die Gela-

[1]) Die Versuche datiren von früherer Zeit, als von dem Erscheinen der Nencki'schen Abhandlung. Wie aus meiner früheren Publikation zu ersehen ist, hatte ich mir den Einwurf, den dieselben zu beseitigen suchen, schon selbst gemacht.

tinelösung erstarrte und so fest wurde, wie die ursprüngliche Lösung selbst. Augenscheinlich war also hier kaum eine anfängliche Fäulniss eingetreten, was sich später beim Oeffnen bestätigte, insofern sich dabei kaum Spuren eines üblen Geruches zeigten.

In den mit Sauerstoff gefüllten Röhren waren 25 Grm. Gelatine in Berührung mit ungefähr 400 Ccm. = 572 Mgrm. Sauerstoff, in den mit Luft gefüllten waren 84 Ccm. oder 120 Mgrm. Sauerstoff vorhanden. Als diese vier Apparate aus dem Brutkasten herausgenommen wurden, war die Gelatinelösung stark getrübt und missfarbig, doch erstarrte bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die Gelatinelösung in je einer der Sauerstoff- und der Luftröhren. Die Erstarrung war aber eine unvollkommene und erstreckte sich nur auf einen Theil der Flüssigkeit. Später beim Oeffnen zeigte sich gar kein Druck; die Flüssigkeit aus den Sauerstoffröhren verbreitete einen furchtbaren Fäcalgestank, die aus den Luftröhren roch faulig, aber viel weniger stark, und hatte statt des Fäcalgeruchs einen Sauerkrautgeruch.

Nach dem Oeffnen der Röhren habe ich die Gelatinelösungen mit MgO gekocht, und die ausgetriebene Menge NH_3 bestimmt; die MgO-haltende Flüssigkeit wurde dann mit H_2SO_4 angesäuert, und wurde versucht, die flüchtigen Fettsäuren durch Destillation zu trennen und zu bestimmen, was aber wegen des starken Stossens sehr schlecht von Statten ging. Endlich wurde auch die neu hinzugekommene Kohlensäure in der Natronlauge bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende (in Procenten der frischen Gelatine):

Gebild. Kohlensäure.	NH_3	Flüchtige Säure als $C_4H_8O_2$ berechnet.	Dauer des Versuchs.	Bemerkungen.
			Rohr mit Wasserstoff.	
0,43	0,1	0,013	230 Tage	Steife Gallerte. Geruch kaum bemerkbar.
0,32	0,1	0,021	238 „	do. do.
			Rohr mit Luft.	
1,08	0,1	0,035	210 „	Flüssig. Fäulnissgeruch.
0,76	0,1	0,009	220 „	Theilw. flüssig. do.
			Rohr mit Sauerstoff.	
1,57	0,2	0,042	180 Tage	Theilw. flüssig. Starker Geruch n. Fäces.
1,96	0,8	0,091	190 „	Flüssig. do.

Wie unvollkommen diese Versuche auch sein mögen, so wird doch schwer zu läugnen sein, dass die Fäulniss in den mit Luft gefüllten Röhren weiter fortgeschritten war, als in den mit Wasserstoff gefüllten, und in den sauerstoffhaltigen Röhren weiter, als in den lufthaltigen. In allen Röhren hat aber der Process aufgehört, während die Hauptmasse der organischen Substanz noch unangegriffen war. Fragt man nun, warum die Spaltpilze in den Wasserstoffröhren weniger Arbeit geleistet haben, als in den Luftröhren, und in diesen wieder weniger als in den Sauerstoffröhren, so kann kaum daran gezweifelt werden, dass die vorhandene Menge Sauerstoff das Maass ihrer Energie war.[1]) Evident aber ist es auch, dass die Spaltpilze in den Sauerstoff- und in den Luftröhren in Gegenwart von grösseren Mengen Zersetzungsproducten gelebt und Arbeit geleistet haben, als die Spaltpilze in den Wasserstoffröhren; was logisch zu dem Schluss führt, dass letztere, nämlich die Spaltpilze, in den Luft- und in den Wasserstoffröhren nicht wegen Anhäufung schädlicher Zersetzungsproducte, sondern aus einer anderen Ursache zu Grunde gegangen sind.

Das unter A (S. 435) angeführte Bedenken Nencki's, nämlich dass vielleicht in den von mir zur Inficirung benutzten Tropfen faulender Flüssigkeit nur die aërobien, nicht die anaërobien Spaltpilze vertreten waren, scheint mir am wenigsten zutreffend, und beruht, wenn ich nicht irre, auf einem Missverständniss seinerseits der Pasteur'schen Lehre von der Fäulniss.

Nach Pasteur besteht das Wesen der Fäulniss, wie der Fermentation im Allgemeinen darin, dass die Organismen,

---

[1]) Indessen ist zu bemerken, dass der Sauerstoff auch theilweise zur Oxydation der Gelatine oder der Zersetzungsproducte verwendet sein kann. Bei Wiederholung der Versuche wird es, um diesen störenden Einfluss möglichst zu beschränken, vorzuziehen sein, die Menge der fäulnissfähigen Substanz zu verringern und die des Sauerstoffs zu vergrössern. — Es mag aber ausdrücklich bemerkt werden, dass in allen Röhren Spaltungen stattgefunden haben müssen, denn die gebildete Kohlensäure enthält mehr Sauerstoff, als in freiem Zustande vorhanden war.

welche diese Processe veranlassen, verhindert werden, den für ihr Leben nöthigen Sauerstoff der Luft zu entnehmen, und deshalb die Substanzen zersetzen. La fermentation c'est la vie sans air. Nicht nur an der von Nencki citirten Stelle (Compt. rend. 1863, 56, 1159), sondern überall in seinen späteren Publikationen, und besonders in seinen Etudes sur la bière wird mit vollkommener Klarheit dargelegt, dass die Spaltpilze in dem zarten Häutchen an der Oberfläche einer an der Luft faulenden Flüssigkeit, nicht Fäulniss veranlassen, sondern als aërobie Wesen, die organischen Stoffe verbrennen. Unter diesem Häutchen aber, wo — wie Nencki und Pasteur glauben — der Sauerstoff gänzlich fehlt, leben dieselben oder andere Organismen anaërobisch; sie entnehmen ihren Sauerstoffbedarf nicht der Luft, sondern den organischen Substanzen, d. h. sie zersetzen dieselben nach Art der Fäulniss.

Nencki nimmt aber, wenn ich die betreffende Stelle seiner Abhandlung S. 344 u. f. recht verstehe, an, dass auch aërobie Fäulnissorganismen existiren, d. h. Fäulniss erregende Spaltpilze, die Sauerstoff bedürftig sind — nach Pasteur eine contradictio in terminis —, existiren, und es scheint mir, dass er dieselben sogar als die gewöhnliche und allgemein verbreitete Form annimmt. Ist dies wirklich seine Auffassung, dann darf er sich nicht wundern, dass in den meisten Fällen, wie in meinen Versuchen, die Fäulniss durch Entziehen von Sauerstoff aufhört.

Das Bedenken Nencki's gegen meine Versuche kommt dann schliesslich hierauf heraus: das Aufhören der Fäulniss in meinen zahlreichen und zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen soll die Folge davon sein können, dass die Coccenform, welche Nencki allein als anaërobie Fäulnisserreger anerkennt, in den fauligen Flüssigkeiten, mit denen ich die Substanzen inficirte, zufälligerweise nicht vertreten war. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, hat Nencki aber vermuthlich nicht daran gedacht, dass die Substanzen von mir in frischem, ungekochtem Zustande angewendet wurden, und somit eigentlich keiner Infection bedurften. So viel ich weiss, wird bis jetzt all-

gemein angenommen, dass die Producte der organischen Natur in ursprünglichem Zustande, so wie auch der Luftstaub, die für die Fäulniss unter allen Umständen nöthigen Organismen oder deren Keime ausnahmslos in genügender Menge enthalten.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien;

von

M. Nencki und **F. Schaffer.**

Seitdem Schwann und Cagniard de la Tour die Hefe als einzellige Organismen erkannt haben, sind zahlreiche, chemische und physiologische Untersuchungen darüber ausgeführt worden. Wir brauchen nur an die Arbeiten von Schlossberger, Mulder, Mitscherlich u. A. und in neuerer Zeit an die von Pasteur und Schützenberger zu erinnern. Jeder Naturforscher weiss die Bedeutung der durch diese Arbeiten an's Licht gebrachten Thatsachen zu schätzen, und wir brauchen sie hier nicht besonders hervorzuheben. Anders verhält es sich mit unserer Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Spaltpilze. Ausser hier und da zerstreuten, vereinzelten Beobachtungen wissen wir so gut wie gar nichts hierüber. Die Sprosspilze bewirken vorzugsweise die Zersetzung der Kohlehydrate und gedeihen am besten in zuckerhaltigen Säften. Die Zahl aber der organischen Substanzen, welche durch Spaltpilze zersetzt werden, ist eine unbegrenzte. Nicht allein die Spaltung der Zuckerstoffe (die Milchsäure-, die Buttersäure- und die schleimige Gährung) und der Proteïnkörper (die Fäulniss) wird durch Spaltpilze bewirkt, sondern jede organische Verbindung, Kohlensäure und deren nächste Derivate ausgenommen, sobald Ammoniak und gewisse Aschebestandtheile zugegen sind, kann als Nährlösung für die Spaltpilze dienen

und wird durch sie zersetzt. Es ist nun von vornherein zu erwarten, dass die chemische Zusammensetzung der z. B. in einer Zuckerlösung gezüchteten Bacterien merklich verschieden sein wird von denen, die sich in einer Eiweisslösung vermehrten. Namentlich dieses Umstandes halber dürfte eine chemische Analyse der aus verschiedenen Nährlösungen gewonnenen Spaltpilze in vieler Hinsicht wichtig für die Kenntniss der biologischen Processe sein.

Der Grund, weshalb bis jetzt keine systematische chemische Untersuchung der Spaltpilze ausgeführt worden, lag weniger in der Schwierigkeit, diese Organismen in für Analysen hinreichender Menge zu gewinnen, als in der Unmöglichkeit, sie aus ihrer Nährlösung zu isoliren und frei von derselben zu erhalten. Es ist Jedermann bekannt, dass die Spaltpilze vermöge ihrer Kleinheit nicht allein durch die Filterporen hindurchgehen, sondern auch dieselben sehr bald verstopfen und so das Abfiltriren und Auswaschen der Nährlösung unmöglich machen. Die Hindernisse, die anfänglich unserem Vorhaben: die chemische Zusammensetzung der Bacterien zu erforschen, sich in den Weg stellten, waren übrigens mannichfach, und erst allmählich haben wir die so einfachen Methoden gefunden, um jene nicht allein in hinreichender Menge zu isoliren, sondern, sit venia verbo, sie in chemisch reinem Zustande darzustellen.

Eine gelegentliche Beobachtung, die wir bei der Destillation fauliger, bacterienhaltiger Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure machten, hat uns zum Auffinden des Verfahrens geführt, nach welchem es gelingt, aus jeder bacterienhaltigen Flüssigkeit dieselben daraus abzuscheiden, so dass das Filtrat klar und vollkommen frei von Mikroorganismen ist. Wir haben nämlich gesehen, dass von Bacterien trübe Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt einen flockigen Niederschlag bildeten, welcher sich bald in compacteren Massen zu Boden absetzte, so dass die darüber stehende Flüssigkeit beim Filtriren ziemlich rasch und gänzlich klar durchlief. Die mikroskopische Untersuchung des flockigen Niederschlages belehrte uns, dass derselbe fast nur aus Spaltpilzen von gleicher Form und Grösse,

wie in der ungekochten Lösung, und nur zu dichteren Gruppen zusammengefallen, bestand. Fortgesetzte Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung der Bacterien aus ihrer Nährlösung noch besser als durch verdünnte Schwefelsäure, durch verdünnte Salzsäure geschieht. Am zweckmässigsten setzt man der bacterienhaltigen Flüssigkeit so viel Salzsäure hinzu, dass sie 2—3 pCt. an freier Salzsäure enthält, sodann die Flüssigkeit aufkocht und nur einige Minuten sieden lässt. Man sieht dann, dass die Bacterien zu compacten, weissen Flocken zusammenfallen, so dass die Flüssigkeit durchaus das Aussehen einer albuminhaltigen Lösung hat, aus welcher das Eiweiss durch Erhitzen coagulirt wurde. Je schleimiger und bacterienreicher die Flüssigkeit ist, um so weniger bedarf es der Säure und des Erhitzens, und kann in dem Falle statt Salz- auch Essigsäure angewendet werden. Als die schleimige Zoogloeamasse, deren Analysen unten mitgetheilt werden, in dem etwa 50fachen Gewichte Wasser vertheilt und mit einigen Ccm. concentrirter Essigsäure angesäuert wurde, schrumpfte sie schon in der Kälte zusammen und setzte sich in dickeren Massen am Boden des Becherglases ab, so dass ohne wesentlichen Verlust die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte, und die Zoogloeamasse auf ein Filter gebracht, durch Waschen mit Wasser von dem Rest der Nährlösung befreit wurde. Es wäre uns ohne die Kenntniss dieser Abscheidungsmethode der Spaltpilze unmöglich gewesen, die genauere Untersuchung der den Fäulnissbacterien eigenthümlichen und in ihnen in so grosser Menge enthaltenen Eiweisssubstanz auszuführen. Nach unseren mikroskopischen und chemischen Beobachtungen liegt die Ursache dieses Vorganges in der durch die Säuren bewirkten Schrumpfung des Schleimes, sowie auch derjenigen Materie, aus welcher die Zellmembran der Bacterien besteht. Durch die Einwirkung der Säuren, sei es in der Kälte oder beim Erhitzen, wird das specifische Gewicht der Bacterien grösser, sie schrumpfen, fallen zusammen und setzen sich deshalb in dicken Flocken am Boden des Gefässes ab. Aus gleichem Grunde kann das Auswaschen auf dem Filter der durch Säure abgeschiedenen Bacterien

nur so lange fortgesetzt werden, bis der Niederschlag einen gewissen, allerdings sehr geringen Gehalt an Säure erreicht hat. Bei fortgesetztem Waschen quillt der Niederschlag wieder auf, das Filtrat wird trübe von durchlaufenden Bacterien, die dann auch die Filterporen verstopfen und weiteres Auswaschen unmöglich machen. Dieses Verhalten des Bacterienschleims und der zellmembranbildenden Materie erklärt uns, warum die saure Reaction einer Nährlösung einen so schädlichen Einfluss auf den Verlauf der Fäulniss und der durch Spaltpilze bewirkten Gährungen ausübt. Die gebildete Säure tödtet sie, indem sie ihre Zellmembran schrumpfen macht. Nach den kürzlich publicirten Versuchen von Nadina Sieber[1]) hemmt schon der Gehalt von 2 pro Mille an freier Säure in einer Nährlösung die Fäulniss. Der Umstand ferner, dass Hefe und namentlich Schimmelpilze in viel saureren Nährlösungen gedeihen können, lässt darauf schliessen, dass die Zellmembran dieser Organismen besser den Säuren zu widerstehen vermag. Auf Tafel I sind die in einer Hefeabkochung, welcher das gleiche Volum 10proc. Zuckerlösung zugesetzt wurde, gefundenen Mikroorganismen abgebildet. Nach achttägigem Stehen an der Luft bei 40° wurde die Flüssigkeit schleimig, fadenziehend und hatte einen ammoniakalischen, fauligen Geruch angenommen. In Fig. Ia sind die darin vorhandenen unversehrten Spaltpilze abgebildet. Wie man sieht, bestehen sie in überwiegender Menge aus Mikrococcen von durchschnittlich 1 Mikrometer im Durchmesser. Fig. Ib stellt die gleichen Mikrococcen dar, nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt worden, wobei sie sich in Form eines weissen flockigen Niederschlages, der sich bald zu Boden senkte, abgeschieden haben.

Durch die Einwirkung der Säure werden den Bacterien einige Bestandtheile entzogen; namentlich, wie dies von vornherein zu erwarten war, wird ein Theil der unorganischen Salze gelöst; auch geht in geringer Menge das Bacterieneiweiss (das Mykoproteïn s. u.) in die salzsaure Lösung über

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 433.

und kann daraus durch Eintragen von Steinsalz in Flocken abgeschieden werden. Die elementare Zusammensetzung der Bacterien wird aber durch die Behandlung mit Säure kaum merklich verändert. So z. B. ergaben in 2proc. Gelatinelösung gezüchtete Bacterien, daraus durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden und durch Extraction mit Alkohol und Aether entfettet, folgende Zahlen:

0,3178 Grm. im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt hinterliessen 0,0104 Grm. Asche und gaben 0,5996 Grm. CO_2 und 0,2089 Grm. H_2O oder 53,19 % C und 7,55 % H aschefrei berechnet. Ferner 0,2526 Grm. = 0,2444 Grm. aschefrei gaben 32,5 Ccm. N-Gas bei 714 Mm. Bar. und 16° T. oder 14,58 % N aschefrei.[1]) Die auf der Oberfläche der gleichen Leimlösung entstandenen und nur mit verdünnter Essigsäure in der Kälte abgewaschenen, reifen, beweglichen Bacterien nach der Extraction mit Alkohol und Aether enthielten aber 5,03 % Asche und ergaben bei der Elementaranalyse 53,82 % C, 7,76 % H und 13,92 % N auf aschefreie Substanz berechnet.

Für die Gewinnung reiner und unversehrter Bacterien ist die Wahl der Nährlösung von wesentlicher Bedeutung. Eiweisslösungen eignen sich hierfür nicht, denn bei nachherigem Ansäuern oder Erhitzen der bacterienhaltigen Nährlösung werden mit dem Bacterienschleim stets coagulirte Eiweisspartikelchen mit niedergerissen; ausserdem werden in der Nährlösung durch das in Folge der Fäulniss gebildete Ammoniak basische Salze der alkalischen Erden in der schleimigen Flüssigkeit niedergeschlagen, wodurch der Aschegehalt der Bacterien falsch und unverhältnissmässig hoch gefunden wird. Aus dem letzteren Grunde sind auch Lösungen des käuflichen Tischlerleims, welcher über 3 % Asche enthält, als Nährflüssigkeit für Züchtung der Bacterien untauglich. Bacterien auf der Oberfläche einer 4proc. Tischlerleimlösung bei 40° gezüchtet und nach unten zu beschreibenden Methoden verarbeitet, enthielten z. B. in einem Ver-

[1]) Sämmtliche in dieser Arbeit mitgetheilten Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt. Der Stickstoff wurde stets nach der Dumas'schen Methode durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt.

suche 12,93 % Asche, wesentlich aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia neben kohlensaurem Kalk bestehend, so dass der Bacterienbrei mit Essigsäure angesäuert, unter Entweichung von Kohlensäure stark aufschäumte. Am geeignetsten für die Gewinnung der Bacterien erwies sich käufliche Gelatine, welche im Handel unter der Marke „Silberdruck“ bekannt ist. Feinere Gelatinesorten erwiesen sich als untauglich, vielleicht wegen ihres geringen Aschegehaltes. Die Qualität „extrafein“ enthält z. B. nur etwa 1 % Asche. Ausser auf Lösungen der Proteïnsubstanzen haben wir auch Bacterien in Lösungen einfacher, organischer Verbindungen gezüchtet und analysirt. Am geeignetsten hierzu erwiesen sich die Lösungen des neutralen schleimsauren Ammoniaks. Eine Lösung von 100 Grm. schleimsauren Ammoniaks in 3 Litern Wasser, welcher noch 2 Grm. saures phosphorsaures Kalium und je 1 Grm. Chlorcalcium, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia zugesetzt werden, mit etwa einem Ccm. einer fauligen Flüssigkeit versetzt, geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald in Gährung über. Die anfangs auf der Oberfläche auftretende Pilzschicht wächst in die Tiefe, bis nach Verlauf von etwa 3 Wochen sie in eine schleimige, fadenziehende, von Mikrobacterien von 3—5 Mikrometer Länge durchsetzte Masse verwandelt wird.

Unser Verfahren zur Gewinnung der auf Gelatinelösung entstandenen Spaltpilze war nun folgendes:

500 Grm. Gelatine wurden in 25 Liter destillirten Wassers gelöst und der Flüssigkeit 30—50 Ccm. Pankreassaft als Bacterienaussaat zugesetzt. Der Saft wurde aus klein zerhacktem Ochsenpankreas, das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt worden, durch Pressen durch ein Tuch gewonnen. Die Flüssigkeit wurde nun in einer grossen irdenen Schale mit einem Pappdeckel lose zugedeckt, auf dem Wasserbade bei 30—40° stehen gelassen. In der Regel findet sich schon nach 24 Stunden an der Oberfläche eine dünne Haut, welche mit der Zeit an Dicke zunimmt, nach 3—4 Tagen zerreisst und in Fetzen zu Boden des Gefässes fällt. Die anfänglich auftretende Membran enthält noch keine differen-

cirten Stäbchen, sie ist schleimig, fadenziehend, und mikroskopisch untersucht stellt sie das dar, was von F. Cohn als Zoogloea (Mycoderma Pasteur's) beschrieben worden ist. Eine gute Abbildung dieser Zoogloeaformen findet sich in F. Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen, I. Bd., 2. Heft, Taf. III, Fig. 3 und 9. Zur Zeit, wo die oberflächliche Membran eine solche Dicke erreicht hat, dass sie einreisst, sind die in der Schleimmasse befindlichen Kügelchen zu lebhaft beweglichen, in Quertheilung begriffenen Stäbchen geworden. Diese an der Oberfläche entstehende Bacterienhaut liess sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit mit einem aus sehr feinmaschigem Messingdraht gefertigten Löffel abheben und zunächst durch Abträufeln von dem grössten Theile der Nährlösung befreien. Wir haben nun die zähe schleimige Masse in Wasser vertheilt und mit etwas Essigsäure angesäuert. Es war dann leicht zu sehen, wie mit Säurezusatz der Bacterienbrei in dickeren, compacten Flocken sich am Boden des Gefässes absetzte. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Sobald der grösste Theil der Säure entfernt ist, quillt der Bacterienschleim von Neuem auf, verstopft die Filterporen und das Waschwasser läuft nicht mehr durch. Jetzt wurde der Bacterienbrei für kurze Zeit (1—3 Stunden) auf Fliesspapier ausgebreitet, bis das mechanisch anhängende Wasser eingesogen war. Die so von ihrer Nährlösung befreiten Bacterien stellen eine grauweissliche, manchmal blassrothe, geruchlose, schleimige Masse dar, frisch abfiltrirter Bierhefe ähnlich. Den Bacterienbrei haben wir in gewogene Porcellantiegel gebracht und anfangs auf dem Wasserbade, später im Luftbade bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet. Beim Trocknen der Bacterien wird ein Geruch, ähnlich dem nach frischer Fleischbrühe, bemerklich. Die getrockneten Bacterien wurden nach dem Wägen fein gepulvert und zunächst mit Alkohol, sodann mit Aether so lange behandelt, bis nichts mehr dem Bacterienpulver entzogen wurde. Zu diesen Extractionen benutzten wir an-

fangs den von Drechsel[1]) empfohlenen Apparat. Jedoch zwei Uebelstände desselben, nämlich die leichte Zerbrechlichkeit des Seitenrohres, sowie die unpraktische Form der das Filter enthaltenden Kugel haben uns veranlasst, demselben eine einfachere Form zu geben, dessen Zeichnung wir hier beigeben, und der sehr zweckmässig ist. In das weithalsige Trichterrohr (*b*) wird das Filter sammt Niederschlag gebracht. Die aus dem Kolben (*a*) aufsteigenden Alkohol- oder Aetherdämpfe durchdringen die im Filter befindliche Substanz, und indem sie im Kühlrohr, das mittelst des Vorstosses (*c*) mit dem Trichterrohr verbunden ist, condensirt werden, fallen sie tropfenweise auf die zu extrahirende Substanz. Eine Verstopfung ist nie zu befürchten.

Der alkoholische Auszug wurde zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit reinem Aether aufgenommen. Es hinterblieb hierbei, jedoch stets nur in minimalen Mengen, eine amorphe, in Wasser lösliche, braune Materie, welche die Reactionen der Peptone zeigte. In den Aetherauszügen befand sich das Bacterienfett, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und dessen Menge zwischen 6—8 % der trocknen Bacteriensubstanz schwankte. Die Elementaranalyse eines solchen ätherischen Auszuges ergab uns folgende Zahlen:

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 350.

0,1406 Grm. des Fettes gaben 0,3740 Grm. CO_2 und 0,1485 Grm. H_2O oder 72,54 % C und 11,73 % H.

Während demnach der gefundene Wasserstoff mit dem durchschnittlichen Wasserstoffgehalte der thierischen und pflanzlichen Fette übereinstimmt, ist der Kohlenstoffgehalt um etwa 1,5 % niedriger gefunden worden. Es ist wahrscheinlich, dass ausser Fett noch andere, kohlenstoffärmere Substanzen in minimaler Menge den Bacterien durch Aether entzogen werden. Nunmehr wurde in dem mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterienpulver der Gehalt an Asche, sowie an Elementarstoffen bestimmt.

Es war für uns von Interesse zu erfahren, ob und welche Aenderung die Bacterien in ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden, indem sie sich aus den Körnchen innerhalb der schleimigen Masse zu vollständig beweglichen Stäbchen entwickeln. Wir haben erwartet, dass diejenige Mycodermaschicht, in welcher keine Körnchen (Sporen), sondern nur bewegliche Stäbchen sind, weil sie eben weniger Schleim und hauptsächlich reife Bacterien enthält, bedeutend stickstoffreicher sein würde, als wie die zuerst erscheinende, sehr schleimige Zoogloeahaut. Aus den mitzutheilenden Analysen wird man ersehen, dass dem nicht so ist; denn wenn auch die Fehlergrenzen bei derartigen Analysen ziemlich weit sein mögen, so beweist die grosse Uebereinstimmung in dem gefundenen Stickstoffgehalte, dass der Schleim der Fäulnissbacterien nicht aus einer Celluloseart, sondern aus der gleichen Eiweisssubstanz besteht, welche den überwiegenden Bestandtheil der reifen Bacterien ausmacht. Die für Bacterien, welche auf 2 % Gelatinelösung gezüchtet waren, in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung erhaltenen Zahlen sind nun folgende:

1. Reine Zoogloeamasse.

Unter dem Mikroskope nur Körnchen, keine Stäbchen. Die Masse sehr schleimig und fadenziehend. 6,0442 Grm. dieser Zoogloeamasse bis zu constantem Gewichte getrocknet, verloren 5,129 Grm. Wasser oder 84,81 %. 0,8412 Grm. der trocknen Substanz lieferten 0,0664 Grm. Fett oder 7,89 % der trocknen Substanz.

0,2062 Grm. der entfetteten Substanz hinterliessen 0,0094 Grm. Asche oder 4,56 %.

0,3146 Grm. des gleichen Präparates gaben 39 Ccm. N-Gas bei 716 Bar. und 16,5° T. = 13,70 % N für die aschehaltige und 14,34 % für die aschefreie Substanz.

0,2373 Grm. des gleichen Präparates gaben 30 Ccm. Stickgas bei 710 Bar. und 17° T. = 13,79 % N-Gas für die aschehaltige und 14,6 % N-Gas für die aschefreie Substanz.

2. Bacterien, zur Hälfte aus Zoogloeamasse, zur anderen aber aus entwickelten beweglichen Stäbchen bestehend.

Die Masse schleimig, fadenziehend. 8,9118 Grm. davon hinterliessen 1,4412 Grm. trockner Substanz, oder der Wasserverlust war gleich 84,26 %. 3,4019 Grm. dieser trocknen Bacterien gaben 0,2182 Grm. Aetherextract = 6,41 %.

0,4065 Grm. des entfetteten Präparates hinterliessen im Platintiegel bis zu constantem Gewicht geglüht, 0,0132 Grm. Asche oder 3,25 %. 0,2548 Grm. des entfetteten Präparates = 0,2465 Grm. aschefreier Substanz gaben 0,4833 Grm. CO_2 und 0,1729 Grm. H_2O oder 53,07 % C und 7,79 % H. 0,2984 Grm. des gleichen Präparates = 0,2887 Grm. aschefrei gaben 37 Ccm. N-Gas bei 717 Bar. und 21° T. oder 13,82 % N.

3. Reife bewegliche Stäbchen.

Die Masse wenig schleimig und nicht fadenziehend. 8,5413 Grm. dieser Bacterien verloren 7,1249 Grm. Wasser oder 83,42 %. 1,838 Grm. der bei 110° getrockneten Bacterien mit Alkohol und Aether extrahirt gaben 0,1110 Grm. Fett oder 6,04 %. 0,3931 Grm. entfetteter Bacterien hinterliessen 0,0198 Grm. Asche oder 5,03 %. 0,2105 Grm. aschefreier Substanz gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,1470 Grm. H_2O oder 53,82 % C und 7,76 % H. 0,2316 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. N bei 16° T. und 708 Bar. oder 13,31 % N = aschefrei 14,02 %. 0,2097 Grm. Substanz gaben 25,5 Ccm. N-Gas bei 703 Bar. und 15° T. oder 13,15 % N = aschefrei 13,82 %.

Folgende Zusammenstellung erleichtert die Uebersicht der gewonnenen Resultate:

		Reine Zoogloeamasse.	Zoogloeamasse mit entwickelten Bacterien.	Reife Bacterien.
Wassergehalt		84,81 %	84,26 %	83,42 %
Fettgehalt der trocknen Substanz .		7,89 „	6,41 „	6,04 „
Aschegehalt d. entfetteten Substanz		4,56 „	3,25 „	5,03 „
Elementare Zusammensetzung der entfetteten Substanz aschefrei berechnet.	C	—	53,07 „	53,82 „
	H	—	7,79 „	7,76 „
	N	14,34 „ u.14,60 „	13,82 „	14,02 „ u.13,82 „

Die Bestimmungen des Wassergehaltes stimmen gut unter einander überein und zeigen gegen unsere Erwartung, dass der Wassergehalt der Zoogloeamasse im Vergleich zu dem der entwickelten Bacterien ein kaum merklich grösserer ist. Sie hat ferner relativ den höchsten Fettgehalt, und auch für den Stickstoffgehalt wurden merklich grössere, ausserhalb der Fehlergrenze liegende Zahlen erhalten.

Wir haben zu diesen Analysen die an der Oberfläche der Nährlösung befindlichen Bacterien verwendet. Da die in der Flüssigkeit selbst schwimmenden Bacterien nur durch Aufkochen mit Salzsäure abgeschieden werden konnten, so haben wir befürchtet, dass die Salzsäure in der Siedhitze den Spaltpilzen gewisse Bestandtheile entziehen und dadurch ihre elementare Zusammensetzung beeinflussen würde. Es ist dies allerdings nur in sehr beschränktem Grade der Fall, denn die oben erwähnten, durch Erhitzen mit Salzsäure gefällten Bacterien enthielten nach der Extraction mit Alkohol und Aether noch 3,27 % Asche und ergaben 53,19 % C, 7,55 % H und 14,58 % N aschefrei berechnet. Wir verwendeten daher die nach Abheben der oberen Mycodermaschicht aus der faulenden Gelatinelösung durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschiedenen Bacterien vorzugsweise zur Untersuchung der näheren Bestandtheile der Spaltpilze, was auf folgende Weise geschah.

Die mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterien, welche eine weisslichgraue, ein wenig verfilzte Materie darstellen, haben wir, um die darin enthaltenen Proteïnsub-

stanzen in Lösung zu bringen, mit verdünnten Alkalien behandelt. Wir machten hierbei die Beobachtung, dass die entfetteten Bacterien mit etwa dem 50fachen Gewichte 0,5% Kalilösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden digerirt, sich bis auf einen geringen Rest darin auflösen. Eine Ammoniak- oder Schwefelwasserstoffentwicklung war dabei nie zu bemerken. Wird von den Bacterien nichts mehr gelöst, was leicht daran zu erkennen ist, dass die anfangs sich zu Boden setzende Masse verschwindet und nur eine gleichmässige Trübung durch die ganze Flüssigkeit bleibt, so kann durch Filtriren durch gewöhnliches Filtrirpapier die geringe Menge der nicht gelösten Substanz von der Lösung getrennt werden. Die ersten Ccm. des durchgelaufenen Filtrats sind ein wenig trübe, sehr bald aber verstopfen sich die Filterporen und das Filtrat ist dann vollkommen klar. Die klar durchlaufende Flüssigkeit wird in einem anderen Becherglas aufgefangen, und die erste trübe durchgelaufene Partie auf das gleiche Filter aufgegossen. Es ist zweckmässig, 3—4 kleinere Filter aufzustellen, um innerhalb 24 Stunden etwa 500 Ccm. vollkommen klaren Filtrates, entsprechend 10—15 Grm. gelöster Bacterien, zu erhalten. Dieses Filtrat enthält in Lösung in überwiegender Menge eine eigenthümliche Eiweisssubstanz, die wir Mykoproteïn nennen werden. Diese Eiweissmaterie bildet der Menge nach den wesentlichen Bestandtheil der Bacterien. Wir haben sie aus Bacterien verschiedenster Formen und aus verschiedensten Nährlösungen erhalten und analysirt; so aus mit Zucker versetzten Hefeabkochungen, aus Lösungen des weinsauren, des schleimsauren Ammoniaks und der Proteïnsubstanzen. Das Mykoproteïn bildet ebenfalls einen constanten Bestandtheil der Bierhefe, und fortgesetzte Untersuchungen werden vielleicht zeigen, dass es in allen niedrigen Pilzen enthalten ist. Aus der klaren alkalischen Lösung wird das Mykoproteïn ziemlich vollständig auf folgende Weise erhalten: Man versetzt die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure. So lange das Alkali noch nicht neutralisirt ist, entsteht ein Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Ist die Flüssigkeit mit Säure übersättigt, und wird sie jetzt mit concen-

trirter Kochsalzlösung versetzt, so fällt das Mykoproteïn in weissen amorphen Flocken aus. Noch vollständiger gelingt die Abscheidung, wenn in die schwach salzsaure Lösung Krystalle von Steinsalz bis zur Sättigung eingetragen werden. Das abgeschiedene Mykoproteïn wird auf ein Filter gebracht und so lange mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, bis das Filtrat nur sehr schwach saure Reaction zeigt. Auch nach lange fortgesetztem Waschen verlor das ablaufende Filtrat die saure Reaction nicht. Die Substanz wurde anfangs auf Fliesspapier, sodann im Luftbade bei 100° getrocknet. Um das Mykoproteïn von der Hauptmenge des zugleich ausgeschiedenen Kochsalzes zu befreien, haben wir die getrocknete Masse mit wenig Wasser übergossen, wobei sich das Kochsalz zuerst auflöste, während das in Wasser ebenfalls leicht lösliche Mykoproteïn erst darin aufquillt und alsdann in Lösung geht. Durch rasches Filtriren oder auch Abgiessen konnte der grösste Theil des Kochsalzes entfernt werden, so dass das analysirte Präparat nur noch 4—8 % Asche enthielt. Die Substanz wurde nun bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt.

0,3176 Grm. aschehaltiger Substanz im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, hinterliessen 0,0269 Grm. Asche oder 8,47 %, und ergaben 0,5567 Grm. CO_2 und 0,1919 Grm. H_2O oder 52,23 % C und 7,34 % H der aschefreien Substanz. Ferner 0,2671 Grm. des gleichen Präparates = 0,2445 Grm. aschefreier Substanz gaben 33,3 Ccm. N-Gas bei 717,4 Mm. Bar. und 20° T. oder 14,8 % N-Gas, aschefrei.

0,2996 Grm. = 0,2806 Grm. der aschefreien Substanz gaben 0,5403 Grm. CO_2 und 0,1878 Grm. H_2O oder 52,47 % C und 7,43 % H. Ferner 0,1992 Grm. = 0,1866 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 0,360 Grm. CO_2 und 0,1321 Grm. H_2O, oder 52,6 % C und 7,8 % H. Ferner 0,3118 Grm. = 0,292 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 39 Ccm. N-Gas bei 714 Mm. Bar. und 16,5° T. oder 14,55 % N aschefrei.

0,2045 Grm. = 0,1937 Grm. aschefrei eines anderen Präparates gaben 26 Ccm. N-Gas bei 711 Mm. Bar. und 13° T., sonach aschefrei berechnet 14,80 % N.

Wir fügen hier noch eine Analyse des Mykoproteïns hinzu, dargestellt aus Bacterien, welche in der oben erwähnten Lösung des schleimsauren Ammoniaks entstanden sind. Sie wurden ähnlich, wie die Gelatinebacterien, durch

Erhitzen der Nährlösung mit Salzsäure abgeschieden und mit Alkohol und Aether extrahirt. Die entfetteten Bacterien haben wir in Kali gelöst und aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung das Mykoproteïn durch Eintragen von Steinsalz gefällt.

0,3332 Grm. dieses Mykoproteïns im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, hinterliessen 0,0158 Grm. Asche und lieferten 0,6068 Grm. CO_2 und 0,216 Grm. H_2O oder 52,13 % C und 7,54 % H aschefrei berechnet. Ferner 0,2775 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 37,8 Ccm. N-Gas bei 719,5 Mm. Bar. und 15° T. oder 14,91 % N.

Da das Mykoproteïn in verdünnten Säuren, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich ist, und wir gesehen haben, dass beim Kochen der entfetteten Bacterien mit 2—3 % Salzsäure ein Theil des in ihnen enthaltenen Mykoproteïns in Lösung ging und aus dem salzsauren Filtrate durch Eintragen von Kochsalz abgeschieden werden konnte, so haben wir — und zwar mit Erfolg — versucht, auf ähnliche Weise aus der Bierhefe das Mykoproteïn zu gewinnen. Folgendes Verfahren haben wir als das Zweckmässigste gefunden. Ein Pfund Presshefe wird in 4—5 Gewichtstheilen $2^1/_2$ proc. Salzsäure vertheilt und unter Umrühren auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Man erhält die Flüssigkeit nur einige Minuten im Kochen, wobei sie sich bräunlich färbt, lässt erkalten und filtrirt den klaren salzsauren Auszug von dem Bodensatze ab. Werden jetzt in das Filtrat Krystalle von Steinsalz bis zur Sättigung eingetragen, so bildet sich in reichlicher Menge ein flockiger Niederschlag, der nunmehr auf's Filter gebracht, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und im Extractionsapparate zuerst mit Alkohol, sodann mit Aether behandelt wird. Das nach dem Ausziehen mit Aether resultirende trockne Pulver wird, um das Kochsalz zu entfernen, mit Wasser gewaschen, bis die Eiweisssubstanz aufzuquellen beginnt. Nunmehr wurde die Substanz im Luftbade bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt.

0,2583 Grm. der Substanz im offnen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, hinterliessen 0,0124 Grm. Asche oder 4,8 %, und gaben 0,4694 Grm. CO_2 und 0,1686 Grm. H_2O, oder 52,13 % C und 7,61 % H der aschefreien Substanz. Ferner 0,3192 Grm. = 0,3039 Grm. asche-

frei gaben 40,7 Ccm. N-Gas bei 710 Bar. und 17° T. oder 14,70 % N aschefrei.

0,4801 Grm. eines anderen Präparates hinterliessen im Platintiegel geglüht 0,0925 Grm. Asche oder 19,29 %. 0,2243 Grm. dieses Präparates aschefrei gaben 0,4316 Grm. CO_2 und 0,1531 Grm. H_2O, oder 52,47 % C und 7,58 % H. Ferner 0,3352 Grm. = 0,2706 Grm. aschefrei gaben 36,5 Ccm. N-Gas bei 715 Bar. und 18° T. = 14,61 % N.

0,2097 Grm. eines anderen Präparates mit 7,9 % Asche = 0,193 Grm. aschefreier Substanz gaben 26,3 Ccm. N-Gas bei 720 Mm. Bar. und 18° T. oder 14,88 % N.

Da wir gesehen haben, dass das durch Eintragen von Steinsalz in den salzsauren Hefeauszug gefällte Mykoproteïn in den Alkoholdämpfen schmilzt und sehr viel davon in Lösung geht, so haben wir versucht, das Fett, ohne vorherige Behandlung mit Alkohol, nur mit Aether zu extrahiren. Die Elementaranalysen der blos mit Aether ausgezogenen Präparate ergaben uns aber ganz andere Zahlen.

0,5055 Grm. der Substanz gaben 0,0402 Grm. Asche oder 7,95 %. 0,2892 Grm. = 0,2662 Grm. aschefrei gaben 0,5392 Grm. CO_2 und 0,1830 Grm. H_2O, oder 55,24 % C und 7,64 % H. Ferner 0,221 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 0,413 Grm. CO_2 und 0,1443 Grm. H_2O oder 55,37 % C und 7,88 % H.

0,2435 Grm. des gleichen Präparates = 0,2241 Grm. aschefrei gaben 28,2 Ccm. N-Gas bei 718 Mm. Bar. und 19° T. oder 13,65 % N, und 0,3027 Grm. = 0,2786 Grm. aschefrei gaben 35 Ccm. N bei 710 Mm. Bar. und 17° T. oder 13,60 % N aschefrei berechnet.

Durch Behandlung der gereinigten (d. h. mit Weingeist und Aether extrahirten) Hefezellen mit sehr verdünnter Kalilauge und Neutralisation des alkalischen Filtrates erhielt Schlossberger[1]) einen Eiweisskörper in Form eines flockigen Niederschlages, der sich nur in überschüssiger Essigsäure wieder löste, und dessen von Schlossberger ausgeführte Elementaranalysen mit den eben mitgetheilten gut übereinstimmen.

Schlossberger's Eiweisskörper.		Unser Präparat.	
C	55,53 %	C	55,24 und 55,37 %
H	7,50 „	H	7,64 „ 7,88 „
N	14,01 „ und 13,75 %	N	13,65 „ 13,60 „

Dieser Umstand lässt darauf schliessen, dass entweder

[1]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 205.

durch Alkohol eine Spaltung des Schlossberger'schen Körpers in Mykoproteïn und eine kohlenstoffreichere Substanz stattfindet oder, was wahrscheinlicher ist, dass der Hefe durch Säure oder Alkali zwei verschiedene Eiweisssubstanzen entzogen werden, beide durch Kochsalz fällbar, von denen die kohlenstoffreichere und stickstoffärmere in Alkohol löslich ist, und so von der anderen (dem Mykoproteïn) getrennt werden kann. Allem Anscheine nach enthalten die Fäulnissbacterien, wenn auch in viel geringerer Menge, ebenfalls diese kohlenstoffreichere Substanz. Es wird dies durch den höheren Kohlenstoffgehalt der mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterien (53,5 %) im Vergleich zu dem des Mykoproteïns angedeutet. Wir sind mit der Reingewinnung dieser kohlenstoffreichen, in Alkohol löslichen Materie beschäftigt. Sie kann etwa in gleicher Menge, wie das Mykoproteïn, aus dem salzsauren Auszuge der Hefe durch Eintragen von Kochsalz erhalten werden. Wir lassen hier die Zusammenstellung der für das Mykoproteïn verschiedenen Ursprungs erhaltenen Zahlen folgen.

	1. Aus Gelatinebacterien.			2. Aus Bierhefe.		3. Aus in schleimsaur. Ammoniak gezüchteten Bacterien.
C	52,23	52,47 und	52,60 %	52,13 u.	52,47 %	52,13 %
H	7,34	7,43 „	7,80 „	7,61 „	7,58 „	7,54 „
N	14,80	14,80 „	14,55 „	14,70	14,61 u. 14,88 %	14,91 „

Das Mittel aller Analysen ergiebt für das Mykoproteïn die procentische Zusammensetzung: C 52,32, H 7,55 und 14,75 N. Die einfachste aus diesen Zahlen abgeleitete Formel ist $C_{25}H_{42}N_6O_9$, welche 52,63 % C, 7,37 % H, 14,73 % N und 25,27 % O verlangt. Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter des aus Bacterien dargestellten Mykoproteïns war darin kein Schwefel nachzuweisen. Aus 1,0032 Grm. Mykoproteïn (aschefrei) erhielten wir nach dem Auflösen der Schmelze in Salzsäure und Zusatz von Chlorbarium nach 24stündigem Stehen einen Bodensatz, der nach dem Glühen 0,0590 Grm. wog. Dieser Niederschlag wurde aber bei nachheriger Be-

handlung mit Salzsäure von der letzteren vollständig gelöst. Aehnliches Resultat erhielten wir bei Wiederholung der Bestimmung. Schlossberger (a. a. O. S. 205) giebt ebenfalls an, dass in seinem Hefeneiweiss kein Schwefel mehr vorhanden war. Auch Phosphor scheint das Mykoproteïn nicht zu enthalten. 0,5644 Grm. der Substanz mit reinem Kali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur gefällt gaben einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,0208 Grm. wog, der aber nicht allein aus phosphorsaurer Magnesia bestand, sondern noch Eisen enthielt. Die geringe Menge der Phosphorsäure rührt jedenfalls von der Asche des Mykoproteïns her, die vorwiegend aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia neben Eisen bestand.

Frisch aus seiner Lösung durch Steinsalz abgeschiedenes Mykoproteïn ist in Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 110° wird es aber vom Wasser nicht mehr vollständig gelöst. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Es gelang uns wenigstens nicht, durch langes Auswaschen die saure Reaction zum Verschwinden zu bringen. Auch Schlossberger erwähnt, dass sein aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefälltes Hefeneiweiss bei achttägigem fleissigen Auswaschen noch immer nicht säurefrei war. In Lösungen neutraler Salze ist das Mykoproteïn unlöslich und wird durch Eintragen dieser Salze bis zur Sättigung aus seiner sauren, nicht aber alkalischen Lösung ziemlich vollständig in weissen, amorphen Flocken gefällt. In der Lösung des Mykoproteïns erzeugen Ferrocyankalium, Gerbsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid starke Niederschläge. Salpetersäure giebt nur eine schwache Trübung und keine Xanthoproteïnreaction, durch Alkohol wird das Mykoproteïn aus seiner wässrigen Lösung nicht gefällt. Mit Millon'schem Reagens erwärmt wird es roth, und giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge die für Eiweisskörper charakteristische, violette Färbung. Das Mykoproteïn ist optisch wirksam und dreht, wie alle Proteïnsubstanzen, das polarisirte Licht nach links ab. Für die Lösung in 0,5proc. Kalilauge haben wir die specifische Drehkraft $\alpha = -79$ ge-

funden. Man erhält 40—50 % reines Mykoproteïn von dem Gewichte der angewandten entfetteten Bacterien.

Aus allem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das Mykoproteïn eine eigenthümliche, schon durch ihre elementare Zusammensetzung von allen bisher bekannten verschiedene Eiweisssubstanz ist. Es ist durchaus unwahrscheinlich, dass das Mykoproteïn ein secundäres Zersetzungsproduct eines ursprünglich in der Hefe oder Bacterienzelle enthaltenen Eiweisskörpers sein könnte. Säuren oder Alkalien, in der von uns angewandten Concentration und bei so kurzer Dauer der Einwirkung spalten thierische oder pflanzliche Eiweissstoffe nicht und verwandeln sie höchstens in lösliche, peptonartige Modificationen, von welchen es aber bekannt ist, dass sie noch die gleiche elementare Zusammensetzung haben, wie der ursprüngliche Eiweisskörper. Auch das Mykoproteïn wird durch Einwirkung der Säure in Pepton umgewandelt. Wird die saure Lösung, aus welcher das Mykoproteïn durch Eintragen von Steinsalz abgeschieden worden, neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein Rückstand, aus Kochsalz und einer bräunlichen syrupartigen Materie bestehend, welche letztere alle Eigenschaften der Peptone hat und namentlich die charakteristische rothe Färbung mit Kupfersulfat und Aetzkali giebt. Ob das Mykoproteïn aus Hefe und das aus Bacterien absolut identische Körper sind, worauf die gleiche elementare Zusammensetzung und das gleiche Verhalten gegen Reagentien hindeutet, wollen wir vorläufig unentschieden lassen. Zur Beantwortung dieser Frage wird es nothwendig sein, die Spaltungsproducte der Mykoproteïne verschiedenen Ursprungs qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Man wird dadurch auch Aufklärung erlangen, zu welcher Gruppe der bis jetzt bekannten Eiweissmaterien das Mykoproteïn zu zählen ist. Es ist möglich, dass diejenige Eiweissmaterie, welche durch den Lebensprocess der einfachsten einzelligen Organismen entsteht, auch relativ die einfachste moleculare Structur hat. Wir möchten an dieser Stelle noch besonders den schönen physiologischen Versuch hervorheben, durch welchen die Bildung der complexesten organischen Verbin-

dung, nämlich des Eiweisses im Organismus der Bacterien, dieser kleinsten, nur mit unseren stärksten Vergrösserungen eben sichtbaren einzelligen Wesen, demonstrirt wird. In der oben erwähnten Nährlösung von schleimsaurem Ammoniak, also aus einer verhältnissmässig sehr einfachen organischen Verbindung von bekannter molecularer Structur bewirkt eine winzige Aussaat von Bacterien, indem sie sich selber vermehren, die Synthese des Eiweisses in so kurzer Zeit, dass z. B. in einem Versuche innerhalb 4 Wochen 250 Grm. schleimsauren Ammoniaks vollständig verbraucht wurden. Es wird hierbei der grösste Theil der Schleimsäure zu Kohlensäure neben geringen Mengen Buttersäure verbrannt. In sehr kleinen Quantitäten entsteht daneben auch Pyrrol. Etwa 5 % aber sind zur Leibessubstanz der Bacterien geworden, die vorwiegend, wie schon die Elementaranalyse zeigt, aus Mykoproteïn besteht. Die im schleimsauren Ammoniak entstandenen Bacterien wurden durch Erhitzen mit Säure gefällt und nach der Extraction mit Alkohol und Aether analysirt. Die Verbrennungen ergaben für ihre elementare Zusammensetzung folgende Zahlen: C 52,70 %, H 7,61 % und 13,55 % N aschefrei berechnet, was nur wenig von der Zusammensetzung des Mykoproteïns abweicht. Wollte man aus dem gefundenen Stickstoff den Procentgehalt der Bacterien an Mykoproteïn berechnen, so würde das Mykoproteïn etwa 90 % von dem Gewichte der entfetteten und aschefreien Bacterien betragen.

Es ist bis jetzt üblich gewesen, aus dem gefundenen Stickstoff den Gehalt der Hefe an Eiweiss zu berechnen unter der Voraussetzung, dass das Hefeneiweiss 16 % Stickstoff enthalte. Nachdem wir gezeigt haben, dass das Mykoproteïn einen constanten und nicht unbeträchtlichen Bestandtheil der Hefezellen ausmacht und nur 14,7 % enthält, ist diese Voraussetzung nicht mehr zulässig und der Eiweissgehalt der Hefe bisher zu niedrig angenommen worden.

Wir haben oben erwähnt, dass nach mehrstündiger Digestion der entfetteten Bacterien mit 0,5 % Kalilauge nur noch ein geringer, in Kali unlöslicher Rückstand hinterbleibt. Um die Menge desselben zu bestimmen, wurden in einem

Versuche 3,096 Grm. mit Alkohol und Aether extrahirter trockner Bacterien mit dem 50fachen Gewicht 0,5 % Kalilauge 6 Stunden lang auf warmem Wasserbade digerirt. Hierauf wurde von dem in Kali unlöslichen Rückstande abfiltrirt. Mikroskopisch untersucht hat dieser Rückstand nicht mehr die Form unversehrter, ursprünglicher Bacterien. Er bestand aus äusserst zarten, das Licht schwach brechenden Gebilden, welche allerdings die Umrisse der ursprünglichen Bacterien noch hatten, aber verzehrt, aufgequollen und wie zerrissen. Auf Tafel I, Fig. 2 haben wir das mikroskopische Bild wiederzugeben versucht. Nachdem die Lauge abgelaufen war, haben wir den Rückstand zunächst auf Fliesspapier getrocknet, sodann wurde er, in der Absicht, ihn weiter zu reinigen, in Wasser vertheilt. Wir fanden aber, dass die Substanz in Wasser aufquoll und sich in eine schleimige Masse, ähnlich dem Bacterienschleim, verwandelte, so dass sie gar nicht zu filtriren war. Sie wurde deshalb vom Filter heruntergespritzt und mit einigen Tropfen concentrirter Essigsäure angesäuert. Dadurch schrumpfte sie, setzte sich in Flocken zu Boden und liess sich mit schwach essigsaurem Wasser gut auswaschen. Auf gewogenes Filter gebracht und bis zu constantem Gewichte getrocknet, wog die Substanz 0,1455 Grm. oder 4,7 % von dem Gewichte der angewandten Bacterien. Die trockne Substanz war nicht ganz aschefrei. Auf Platinblech verbrannte sie mit dem Geruche nach verbranntem Horn; sie war also stickstoffhaltig. Den Hauptrest haben wir mit 10 Ccm. 10proc. SO_4H_2 8 Stunden lang auf dem Sandbade gekocht, wodurch etwa die Hälfte aufgelöst wurde. Die filtrirte Lösung mit Natronlauge übersättigt, mit wenig Kupfersulfat versetzt und gekocht, gab eine geringe, aber nicht zu verkennende Abscheidung von rothem Kupferoxydul.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass die in verdünntem Kali unlösliche Materie die Zellmembran der Bacterien bildet. In Uebereinstimmung mit den letzten Untersuchungen Schützenberger's und Destrem's[1]) finden wir, dass ähn-

[1]) Compt. rend. 88, 384.

lich, wie die genannten Autoren für die Hefezellen angeben, auch die Zellmembran der Fäulnissbacterien stickstoffhaltig ist. Durch längere Behandlung der Hefezellen mit Kali erhielten Schützenberger und Destrem einen darin unlöslichen Rückstand, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $C_9H_{16}O_5$ oder ein Multiplum davon ausdrücken. Es ist möglich, dass durch Anwendung von concentrirtem Alkali und längeres Erhitzen auch unsere Substanz stickstofffrei zu erhalten wäre. Die sehr geringe Menge des in Kali unlöslichen Rückstandes hat uns bis jetzt verhindert, zu erforschen, ob das gleiche Verhältniss auch bei den Bacterien stattfindet. Wir können jedoch auf Grund unserer bisherigen Beobachtungen behaupten, dass, ähnlich wie bei der Hefe, auch bei den Fäulnissbacterien die Zellmembran bildenden Schichten nicht ausschliesslich aus einem celluloseartigen Körper bestehen. Die stickstoffhaltige eiweissartige Materie bildet ebenfalls einen constanten Bestandtheil der Bacterienmembran. — Unsere Beobachtung, dass die Zellmembran bildende Substanz dasselbe Schrumpfungs- und Quellungsvermögen, wie die unverzehrten Bacterien hat, könnte als weiterer Beweis für die Ansicht angesehen werden, dass der Bacterienschleim — die Zoogloeamasse — nichts anderes als aufgequollene Zellmembran ist.

Es wirft sich nunmehr die Frage auf, als was die Zoogloeamasse der Bacterien zu betrachten ist?

Unter Zugrundelegung des Stickstoffgehaltes im Bacterieneiweiss = 14,75 % und der nicht weit von der Wahrheit liegenden Annahme, dass aller Stickstoff der Bacterien in Form von Eiweiss enthalten ist, ergiebt sich aus den oben mitgetheilten Analysen für die Trockensubstanz der unter den gleichen Bedingungen gezüchteten Bacterien in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien folgende procentische Zusammensetzung:

	I. Zoogloeamasse.	II. Zoogloeamasse und Bacterien.	III. Reife Bacterien.
Eiweiss	85,76 %	87,46 %	84,20 %
Fett	7,89 „	6,41 „	6,04 „
Asche	4,20 „	3,04 „	4,72 „
Nicht bestimmter Rest	2,15 „	3,09 „	5,04 „

Wenn überhaupt aus diesen so nahe liegenden Zahlen eine Differenz hervortritt, so betrifft sie in erster Linie den nicht bestimmten Rest, welcher in der Zoogloeamasse nur 2 %, in den reifen Bacterien aber 5 % ausmacht. In diesem unbestimmten Rest ist wohl hauptsächlich die celluloseartige, durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker übergehende Substanz inbegriffen. Es geht hieraus hervor, dass nicht die Zoogloeamasse, sondern die reifen, beweglichen Stäbchen die grösste Menge der celluloseartigen, Zellmembran bildenden Substanz enthalten. Die fett- und aschefreie Zoogloeamasse mit durchschnittlich 14,47 % Stickstoff würde fast ausschliesslich aus Mykoprotein bestehen.

Mit diesen chemischen Schlussfolgerungen steht auch die Beobachtung eines ausgezeichneten Mikroskopikers im Einklang. — Nach den Untersuchungen R. Koch's[1]) über die Entwicklung des Bacillus Anthracis geschieht der Uebergang der Sporen in die Bacillen auf die Weise, dass zunächst jede Spore in eine kuglige glashelle Masse eingebettet erscheint, welche wie ein heller schmaler, die Sporen umgebender Ring aussieht, deren kugelige Form aber beim Rollen der Sporen nach verschiedenen Richtungen leicht zu erkennen ist. Diese Masse verliert zuerst ihre Kugelgestalt, sie verlängert sich in der Richtung der Längsaxe der ovalen Spore nach der einen Seite hin und wird lang gezogen, eiförmig. Die Spore bleibt dabei in dem einen Pol des kleinen walzenförmigen Körpers liegen. Sehr bald wird die glashelle Hülle länger und fadenförmig, und zu gleicher Zeit fängt die Spore an, ihren starken Glanz zu verlieren, sie wird schnell blass und kleiner, zerfällt wohl auch in mehrere Partieen, bis sie schliesslich ganz verschwunden ist (siehe auch die a. a. O. gegebenen Abbildungen).

Diese dünne Protoplasmaschicht, welche jede Spore einhüllt, ist demnach nach Koch die „eigentliche entwicklungsfähige Zellsubstanz". Was bei den einzelnen Sporen des Bacillus Anthracis die glashelle Protoplasmaschicht ist, das

---

[1]) Dr. Koch, Untersuchungen über Bacterien in Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen. I. Band, S. 289.

ist nach unserer Ansicht bei den Bacterien die Zoogloeamasse, in welcher ebenfalls die Sporen (Körnchen) eingebettet liegen, und die sich später zu Stäbchen entwickeln. Wie unsere Analysen ergeben, ist die Zoogloeamasse kein Kohlehydrat, keine Celluloseart, sondern sie besteht fast nur aus einer eigenthümlichen Eiweisssubstanz, aus der auch die Leibessubstanz der entwickelten Bacterien besteht.

Aus der chemischen Zusammensetzung der Zoogloeahaut ergiebt es sich, dass sie gänzlich verschieden ist von dem Spross- und Spaltpilzschleim, wie ihn v. Nägeli beschrieben und Loew[1]) analysirt hat. Derselbe fand für den stickstofffreien Hefeschleim 41,43 % C und 6,60 % H, woraus er die Formel $C_{18}H_{34}O_7$ ableitet. Die Essigmutter, welche aus einer zähen Gallerte mit eingebetteten kurzen Stäbchen besteht, enthält nach den Analysen von Loew[2]) 98,3 % Wasser und 1,7 % Trockensubstanz, und in der letzteren 3,37 % Asche und nur 1,82 % Stickstoff, woraus v. Nägeli für die Essigmutterzellen etwa 12,6 % aschefreien Zelleninhalt, 84 % aschefreie Cellulose (Pilzschleim) und 3,4 % Asche berechnet. Die Cellulose bildet die dicken schleimigen Membranen, welche zu dem Gallertkuchen verschmolzen sind (v. Nägeli l. c.).

Man kann die Zoogloeaform der Fäulnissbacterien einerseits und die Gallerte der Essigmutter andererseits als die zwei extremen Repräsentanten der beiden Materien, welche die schleimige Beschaffenheit der Spaltpilze bedingen, ansehen; nämlich der eiweissartigen Zellsubstanz und der Cellulose, welche die schleimige Zellmembran bildet. — Aus der elementaren Zusammensetzung und namentlich aus dem Stickstoffgehalte dieser schleimigen Massen dürfte man in jedem besonderen Falle annähernd beurtheilen können, aus wie viel bildungsfähigem Protoplasma oder aus wie viel aufgequollenem Pilzschleim sie bestehen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 421.

[2]) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung. München 1879.

Erklärung der Tafel.

Fig. Ia. Mikrococcen in Hefeabkochung entstanden.

Fig. Ib. Dieselben Mikrococcen durch Erhitzen mit Salzsäure flockig abgeschieden.

Fig. II. Der in 0,5% Kalilauge unlösliche Rückstand der Bacterien aus Zellmembran bestehend.

Die Bilder sind nach einer tausendfachen Vergrösserung (Seitz'sches Ocular III, Objectiv IX, Immersionssystem) gezeichnet.

Die empirische Formel des Skatols;

von

M. Nencki.

Als die specifischen Producte der Eiweissfäulniss, namentlich den Verdauungsproducten gegenüber, habe ich in meinen früheren Publicationen die flüchtigen Fettsäuren von Essigsäure ab bis zur Capronsäure inclusive, und die beiden aromatischen Substanzen: das Indol und Skatol bezeichnet. Die Herren Baumann und Salkowski, welche meine Untersuchungen über die Fäulniss weiter fortsetzten, haben die Zahl der aromatischen Producte noch wesentlich vermehrt, indem sie das Phenol, Kresol, die Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure und die Paraoxyphenylessigsäure aus gefaulten Eiweisslösungen isolirten. Dazu kommt noch die kürzlich von Baumann[1]) durch Fäulniss des Tyrosins erhaltene Hydroparacumarsäure.

Als ein der Eiweissfäulniss eigenthümliches Product habe ich das Skatol schon vor mehreren Jahren erkannt, ohne es jedoch in für Analysen hinreichenden Mengen erhalten zu haben. Es war dies gelegentlich der Arbeit des Hrn. Secretan „über die angebliche Umwandlung von Eiweiss zu Fett bei längerem Verbleiben unter Wasser oder in der Erde" — die sogenannte Leichenfettbildung. — Wir

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1450.

erhielten damals zum ersten Male Skatol und konnten es als eine dem Indol sehr ähnliche, aber durch seine charakteristischen Eigenschaften doch davon verschiedene Substanz bezeichnen. — Ich erhielt es später neben Indol durch Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat, jedoch so wenig davon, dass ich die Hoffnung, es in für Analysen hinreichender Menge zu erhalten, aufgeben musste.

In grösseren Mengen hat Brieger[1]) das Skatol als Product der Dickdarmfäulniss aus menschlichen Excrementen erhalten und analysirt. Aus den wässrigen Destillaten der Excremente werden aber, ausser Skatol, noch andere aromatische Substanzen durch Aether aufgenommen, so das Indol, Phenol und namentlich eine gelbe, ölige Materie, von welcher das Skatol nur schwer und mit vielem Verlust zu trennen ist. Die Elementaranalysen ergaben auch keine, für eine bestimmte Formel scharf stimmenden Zahlen, weshalb die Frage nach der Zusammensetzung des Skatols noch offen gelassen wurde.

Da die Versuche des Dr. Brieger, durch Variationen der Fäulnissbedingungen Skatol in kürzerer Zeit und in grösserer Quantität zu gewinnen, erfolglos blieben, so habe ich zu dem Zwecke den ersten Versuch, wo Skatol nach mehrmonatlicher Fäulniss bei niedrigerer Temperatur erhalten wurde, in grösserem Maassstabe wiederholt.

Es wurden 2330 Grm. frisches Pankreas und 500 Grm. Muskelfleisch, von Fett befreit und klein zerhackt, mit 8 Liter Brunnenwasser übergossen, 5 Monate lang in einem lose zugedeckten Topfe bei Zimmertemperatur der Fäulniss überlassen. In diesem Zeitraume schwankte dieselbe zwischen 3,5° im Minimum und 27,5° im Maximum. Nach einer so langen Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur enthielt die Flüssigkeit kein Indol, sondern nur Skatol.

Nach Verlauf der oben angegebenen Zeit wurde die faulende Lösung mit Essigsäure angesäuert und destillirt; es geht hierbei mit den Wasserdämpfen das Skatol in die Vorlage über und wird zweckmässig aus dem Destillate nach

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1027, und dies. Journ. [2] **17**, 124.

dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Pikrinsäure ausgefällt. Durch Destillation der abfiltrirten, in schönen rothen Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung des Skatols mit wässrigem Ammoniak und Umkrystallisiren aus heissem Wasser der mit Wasserdämpfen übergehenden Substanz, wird das Skatol völlig rein erhalten. Es schmolz bei 95° und zeigte sich in allen sonstigen Eigenschaften als mit dem von Brieger aus menschlichen Excrementen erhaltenen identisch. Von Indol war in den Destillaten keine Spur nachweisbar. Nach so langer Dauer der Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur enthielt die Flüssigkeit hauptsächlich Ammoniak, an Kohlensäure und flüchtige Fettsäuren gebunden. Auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit = 8500 Ccm. berechnet, erhielt ich 48,47 Grm. Ammoniak. Ebenfalls auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit berechnet, wurden 0,285 Grm. Phenol erhalten; ausserdem eine syrupöse, in Aether lösliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Säure, welche mit Zinkoxydhydrat gekocht, ein stickstofffreies, in Wasser lösliches und in undeutlichen Blättchen krystallisirendes Zinksalz lieferte. Andere krystalloide Producte, ausser unorganischen Salzen, wurden nicht erhalten: kein Tyrosin und kein Leucin. Der charakteristische Skatolgeruch wurde erst im vierten Monat der Fäulniss bemerkbar.

Ueber diesen Versuch habe ich im medicinischen Centralblatt (Jahrgang 1878, No. 47) eine kurze Mittheilung gemacht. Im verflossenen Sommer habe ich nach gleicher Methode wieder Skatol bereitet, und durch Analysen des freien Skatols, sowie der Pikrinsäureverbindung glaube ich dessen Zusammensetzung endgültig festgestellt zu haben.

0,1588 Grm. des einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten und im Exsiccator getrockneten Skatols gaben 0,4804 Grm. CO_2 und 0,1027 Grm. H_2O oder 82,50 % C und 7,18 % H. — 0,1056 Grm. des gleichen Präparates gaben 0,3187 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O oder 82,31 % C und 7,22 % H.

Aus diesen Zahlen lässt sich mit guter Uebereinstimmung die Formel C_9H_9N berechnen, mit welcher auch die früheren für Stickstoff erhaltenen Zahlen (10 — 11,5 %) am besten übereinstimmen.

	Versuch.		Theorie.	
C	82,50 % und	82,31 %	C_9	82,44 %
H	7,18 „	„ 7,22 „	H_9	6,89 „
			N	10,67 „

Um jedoch die Formel C_9H_9N zu controliren, wurde reines Skatol in heissem Wasser gelöst und mit ebenfalls heisser wässriger Pikrinsäurelösung im Ueberschusse versetzt. Beim Erkalten krystallisirte das pikrinsaure Skatol in schönen rothen Nadeln aus, welches, über SO_4H_2 getrocknet und mit CuO verbrannt, folgende Zahlen ergab:

0,292 Grm. der Substanz lieferten 0,5348 Grm. CO_2 und 0,0981 Grm. H_2O oder 49,95 % C und 3,73 % H.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel:

$$C_9H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$$

überein, welche 50,00 % C und 3,33 % H verlangt.

Aehnlich wie das von Baeyer[1]) kürzlich analysirte pikrinsaure Indol ist auch das pikrinsaure Skatol aus einem Molekül Pikrinsäure und einem Molekül Skatol zusammengesetzt. Der empirischen Zusammensetzung nach könnte man das Skatol als Methylindol auffassen, und der Umstand, dass bei der Eiweissfäulniss neben Phenol auch Ortho- und Parakresol[2]) entstehen, deutet die Homologie an. Selbstverständlich kann erst die Untersuchung der Zersetzungsproducte des Skatols uns Aufklärung über die moleculare Structur dieses interessanten Körpers verschaffen.

Bern, im October 1879.

Ueber Harnstoffpalladiumchlorür;

von

E. Drechsel.

Setzt man zu einer Harnstofflösung eine wässrige oder salzsaure Lösung von Palladiumchlorür, so entsteht nach

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1314.

[2]) Baumann und Brieger in der Zeitschrift für physiol. Chem. **3**, 149.

kurzer Zeit ein krystallinischer, bräunlichgelber Niederschlag von Harnstoffpalladiumchlorür. Um diese Verbindung in grösserer Menge rein zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine möglichst concentrirte und möglichst wenig freie Salzsäure enthaltende Palladiumchlorürlösung, welche durch öfteres Eindampfen völlig von Palladiumchlorid befreit worden ist, mit einer concentrirten wässrigen Harnstofflösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ist nur $PdCl_2$ vorhanden, so wird die Flüssigkeit über dem Niederschlage ganz oder fast farblos, bei Gegenwart von $PdCl_4$ bleibt sie dagegen bräunlich. Nach vollendeter Fällung bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht zweckmässig zunächst mit concentrirter Harnstofflösung und sodann mit absolutem Alkohol, bis dieser nichts mehr aufnimmt; schliesslich trocknet man Filter und Niederschlag bei gelinder Wärme. So dargestellt bildet die neue Verbindung ein bräunlichgelbes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver; in kaltem Wasser ist es nur sehr schwer und langsam etwas löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure, beim Erwärmen löst es sich in letzterer leicht, krystallisirt aber beim Erkalten nicht wieder aus. In concentrirter wässriger Harnstofflösung, sowie in Alkohol ist der Körper so gut wie ganz unlöslich; man kann ihn in Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse und die Leichtigkeit, mit der er sich rein erhalten lässt, etwa mit dem Platinsalmiak vergleichen. Durch concentrirte Salpetersäure wird er schon in der Kälte zersetzt unter Abscheidung von salpetersaurem Harnstoff; leitet man in die heisse salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff, so fällt PdS aus und in der farblosen Lösung (welche trotzdem beim Eindampfen noch etwas PdS fallen lässt) findet sich salzsaurer Harnstoff. Dieser wurde mit kohlensaurem Baryt zersetzt, zur Trockne verdampft, Harnstoff mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch seine Eigenschaften und Reactionen als solcher erkannt. Unter diesen Umständen wurde von einer vollständigen Analyse der Verbindung abgesehen und nur das Palladium darin durch langsames Erhitzen bis zum Glühen im bedeckten Tiegel bestimmt.

1) 0,3192 Grm. gaben auf diese Weise 0,1154 Pd = 36,15 %.
2) 0,4127 „ „ „ „ „ 0,1492 „ = 36,15 „
3) 0,4150 „ „ „ „ „ 0,1486 „ = 35,81 „

Hieraus berechnet sich die Formel: $PdCl_2 + 2\,CN_2H_4O$, welche verlangt: 35,80 % Pd.

Da diese Verbindung in Wasser sehr schwer, in absolutem Alkohol aber gar nicht löslich ist, so lag der Gedanke nahe, die Bildung derselben zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Harnstoffs zu benutzen. Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung; denn trotz vielfacher Versuche wollte es nicht gelingen, die Fällung des Harnstoffs vollständig zu machen. Es würde zu weit führen, alle in dieser Richtung angestellten Versuche zu erwähnen; ich will mich daher darauf beschränken, die Ursachen ihres Misslingens anzugeben. Diese sind einestheils die lösende Wirkung der Salzsäure, welche mit der Verbindung Palladiumchlorür und salzsauren Harnstoff giebt, und anderentheils die Bildung einer löslichen Verbindung bei Gegenwart von überschüssigem Palladiumchlorür, welche auch durch Alkohol nicht gefällt wird. Die bekannten Doppelsalze des Palladiumchlorürs gaben mit Harnstoff keinen Niederschlag, im Gegentheil ist das Harnstoffpalladiumchlorür z. B. in Kochsalzlösung leichter löslich als in Wasser. Während also Harnstoff sich nicht mittelst Palladiumchlorürs bestimmen lässt, kann man umgekehrt das Palladium mittelst Harnstoffs aus seinen Lösungen vollständig abscheiden. Bedingungen für das Gelingen sind: Abwesenheit von $PdCl_4$, von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, sowie Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Harnstoff, um alle vorhandene Säure zu binden, und concentrirte Lösungen. Herr stud. chem. Parcus aus Darmstadt hat auf meine Veranlassung einige Palladiumbestimmungen mittelst Harnstoffs ausgeführt; das reine Metall wurde gewogen, in Königswasser gelöst, die Lösung mehrere Male mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand schliesslich in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Harnstofflösung gefällt. Der trockne Niederschlag wurde gelinde geglüht, und falls eine stärkere Oxydation stattge-

funden hatte, nochmals mit Wasserstoff reducirt und gewogen. So wurden folgende Resultate erhalten:

	Angewandt:		Wieder erhalten:	
1)	0,2221 Grm. Pd,		0,2217 Grm.	= 99,82 %
2)	0,5430 „ „		0,5353 „	= 98,58 „
3)	0,3012 „ „		0,2983 „	= 99,04 „
4)	0,3195 „ „		0,3185 „	= 99,69 „
5)	0,3027 „ „		0,3012 „	= 99,50 „
6)	0,2960 „ „		0,2926 „	= 98,85 „
7)	0,2976 „ „		0,2934 „	= 98,59 „

Als Mittel sämmtlicher Bestimmungen erhält man: 99,15 % N des angewandten Palladiums.[1]) Bedeutend grössere Verluste ergaben sich, als der Palladiumlösung Kupferchlorid, Eisenchlorid und Platinchlorid vor der Fällung zugesetzt wurden; doch halte ich es nach meinen Erfahrungen nicht für unmöglich, die Methode auch für diese Fälle anwendbar zu machen.

Wird die Verbindung mit viel Wasser erhitzt, so löst sich dieselbe allmählich mit dunkelbrauner Farbe auf; die Lösung wird bei längerem Kochen allmählich hellgelb unter gleichzeitiger Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und schied dann beim Erkalten gelbe und weisse Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist, in welchem sich die farblosen lösen, getrennt wurden. Die gelben Krystalle lassen sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, da sie mit diesem nur eine trübe Lösung geben; die farblosen Krystalle sind dagegen in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung giebt mit Salzsäure keinen Niederschlag, beim freiwilligen Verdunsten mit Palladiumchlorür schöne 4seitige, 4seitig zugespitzte lange Nadeln von Ammoniumpalladiumchlorür. Etwas abweichende Resultate wurden erhalten, als das Harnstoffpalladiumchlorür anstatt mit reinem Wasser mit salzsäurehaltigem längere Zeit gekocht wurde, wobei sich nur ein geringer schwarzer

[1]) Da das käufliche Palladium stets Kupfer enthält, wurde zu diesen Versuchen nur durch Glühen der oben beschriebenen Verbindung dargestelltes Palladium benutzt.

Niederschlag bildete. Die abfiltrirte Lösung setzte nach dem Eindampfen ebenfalls gelbe Krystalle ab, welche sich als Palladosammoniumchlorid erwiesen:

0,2406 Grm. hinterliessen bei gelindem Glühen 0,1204 Grm. Pd = 50,04 %, während die Formel $PdCl_2 . 2 NH_3$ 50,31 % verlangt.

Die farblose Mutterlauge der Krystalle gab mit Salzsäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Palladiumchlorür sofort einen braunrothen, in Nädelchen krystallisirten Niederschlag, sie enthielt also Palladodiammoniumchlorid, $PdCl_2 . 4 NH_3$. Man kann sich die Entstehung dieser Verbindungen so vorstellen, dass man annimmt, der Harnstoff zerfalle unter dem Einflusse des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere mit dem Palladiumchlorür zunächst Palladodiammoniumchlorid giebt:

$$PdCl_2 . 2 NH_2CONH_2 + 2 H_2O = PdCl_2 . 4 NH_3 + 2 CO_2.$$

Diese letztere Verbindung zersetzt sich aber bekanntlich beim längeren Kochen ihrer wässrigen Lösung unter Entweichen von Ammoniak, sowie beim Zusatz von Säure unter Bildung von $PdCl_2 . 2 NH_3$, dessen wässrige Lösung ebenfalls bei längerem Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages zersetzt. Die abweichenden Ergebnisse der beiden beschriebenen Versuche lassen sich also wohl erklären durch die Annahme, dass im ersteren Falle wegen Abwesenheit von freier Salzsäure das Kochen länger fortgesetzt werden musste, bis die Zersetzung anscheinend vollständig war, und dass hierbei wenigstens das Salz $PdCl_2 . 4 NH_3$ ganz zerstört worden war.

Noch etwas anders gestalteten sich die Resultate, als Harnstoffpalladiumchlorür mit überschüssigem Palladiumchlorür (welches noch etwas Kupfer und Platin enthielt) auf dem Wasserbade eingedampft wurde; der syrupartige Rückstand blähte sich unter Kohlensäureentwicklung auf und wurde allmählich krystallinisch. Aus diesem Rückstande liess sich durch öfteres Umkrystallisiren aus wenig Wasser eine ziemliche Menge eines in farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers isoliren, welcher mit Kupfervitriol und Natronlauge eine intensiv roth gefärbte Lösung gab, demnach Biuret war. In der Mutterlauge fand sich Palladodiammo-

niumchlorid, denn sie gab mit Palladiumchlorür einen Niederschlag, der in braunrothen langen Nadeln krystallisirte:

0,3961 Grm. dieses Niederschlages hinterliessen beim Glühen 0,2003 Grm. Pd = 50,69 %. Die Verbindung $PdCl_2 . 4 NH_3 + PdCl_2$ enthält 50,31 % Pd.

Die Bildung des Biurets beruht jedenfalls auf einer theilweisen Rückverwandlung des Harnstoffs in cyansaures Ammon, welches seinerseits sofort unter Freiwerden von Cyansäure zersetzt wird; die Cyansäure addirt sich alsdann zu einem anderen Theile des Harnstoffs unter Bildung von Biuret nach folgender Gleichung:

$$NH_2 . CO . NH_2 + CONH = \left.\begin{matrix} NH_2 . CO \\ NH_2 . CO \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Dass in der That Harnstoff mit Cyansäure in wässriger Lösung Biuret giebt, lässt sich leicht nachweisen, wenn man verdünnte Lösungen von Harnstoff und cyansaurem Kali mischt und mit etwas Essigsäure ansäuert; nach einigen Stunden bringt man die Flüssigkeit auf's Wasserbad und dampft ein, wobei sie völlig klar bleibt. Der Rückstand wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert, die Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und eingedampft; der Rückstand giebt mit Kupferlösung und Natronlauge eine intensiv rothe Flüssigkeit. Auch wenn man Harnstoff in Salzsäure löst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mehrere Stunden lang auf demselben erhitzt, bis er beim Erkalten theilweise krystallisirt, bilden sich kleine Mengen von Biuret.

Um zu versuchen, ob die unter dem Einflusse des Palladiumchlorürs auf Harnstoff entstehende Cyansäure sich auch mit anderen Verbindungen als Harnstoff vereinigt, wurden 3,364 Grm. Glycocoll in Wasser gelöst und 6,672 Grm. Harnstoffpalladiumchlorür zugesetzt, welche sich leicht lösten. Unter diesen Umständen hätte sich nach der Gleichung:

$$2 C_2H_5NO_2 + PdCl_2(CH_4N_2O)_2 = PdCl_2 . 2 NH_3 + 2 C_3H_6N_2O_3$$

Hydantoïnsäure bilden können. Als indessen die Lösung erhitzt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde, entwickelte sich

unter starkem Aufblähen Kohlensäure; nachdem dies vorbei, wurde erkalten gelassen. Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei sich Krystalle bildeten; beim Erwärmen lösten sich dieselben und krystallisirten aus der filtrirten Flüssigkeit wieder aus. Dieselben wurden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung krystallisirt in prachtvollen, hellgelblichen langen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind, und an der Luft allmählich, schnell über Schwefelsäure verwittern. Dampft man ihre Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen unkrystallisirbaren Syrup, der aber sofort auf Zusatz von etwas Wasser krystallisirt. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,4066 Grm. verloren, während 8 Stunden auf 100° erhitzt, 0,0005 Grm., die Substanz war also wasserfrei.

2) 0,3955 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0,1654 Grm. Pd = 41,82 %.

Die folgenden Bestimmungen hatte Herr Dr. O. Mertens die Güte auszuführen.

3) 0,8066 Grm. gaben 0,5640 Grm. CO_2 = 0,15381 Grm. C = 19,06%, und 0,2360 Grm. H_2O = 0,02622 Grm. H = 3,25%.

4) 0,3254 Grm. gaben 30,2 Ccm. N bei 760,6 Hg und 12,2° trocken = 0,03644 Grm. N = 11,198 %.

Die Formel des amidoessigsauren Palladiumoxyduls: $\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\NH_2\end{matrix}\right\}CO.O\right)_2 Pd''$ verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	18,86	19,06
H_8	8	3,14	3,25
N_2	28	11,00	11,20
Pd	106,5	41,84	41,82
O_4	64	25,16	—
	254,5	100,00	

Ausser der soeben beschriebenen Verbindung hatten sich noch etwas Biuret, salzsaurer Harnstoff, Palladiumbasen und vermuthlich Salmiak gebildet; Hydantoïnsäure konnte dagegen nicht aufgefunden werden.

Leipzig, im September 1879.

Ueber die Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser;

von

O. Loew.

II.

Vor einiger Zeit habe ich in diesem Journal[1]) eine kurze Mittheilung über eine im Wiesenheu vorhandene, sich wesentlich wie Chinasäure verhaltende Säure gemacht. Ich war seither bemüht, weitere Beweise, womöglich analytische Belege, für die Identität beizubringen, sowie auch noch einige andere Punkte obiger Frage aufzuklären.

Was zunächst die Reindarstellung der Säure betrifft, so begegnete ich grösseren Schwierigkeiten, als mich meine ersten Versuche erwarten liessen. Der Grund hiervon liegt in der Anwesenheit peptonartiger Körper, deren Mengen sehr variiren, die ferner durch Bleiessig mit der Chinasäure niedergeschlagen werden und durch Alkohol von der freien Chinasäure nicht vollständig getrennt werden können.

Ist die Peptonmenge verhältnissmässig unbedeutend, so bildet sich wohl in der syrupösen Säure, wie sie nach der von mir angegebenen Methode erhalten wird, zuweilen ein undeutlich krystallinischer Absatz in geringer Menge; allein was die Salze betrifft, so waren bis jetzt meine Bemühungen, solche krystallisirt zu bekommen, fruchtlos. Auch nachdem ich aus der rohen syrupösen Säure die Entfernung des grössten Theiles der stickstoffhaltigen Körper durch salpetersaures Quecksilberoxyd bewerkstelligte, dann das Filtrat mit Kreide neutralisirte und durch Alkohol den chinasauren Kalk vom salpetersauren trennte, gelang es mir nicht, eine Krystallisation zu erhalten; die syrupöse Lösung des Kalksalzes trocknete allmählich zu einer gummiartigen Masse ein.[2])

Unter diesen Umständen beschränkte ich mich auf den weiteren Vergleich von Reactionen. Bleisuperoxyd erzeugt, wie bei Chinasäure, auch hier Hydrochinon, welches mit

---

[1]) [2] **19**, 309.

[2]) Meine Versuche, krystallisirte Salze zu erhalten, werden fortgesetzt.

Aether nach dem Neutralisiren und Einengen des Filtrates ausgeschüttelt und an seinem charakteristischen Verhalten gegen Ammoniak, Eisenchlorid, Silbernitrat und Kupferacetat leicht erkannt werden kann.

Brom wirkt gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur ein; wird dann die eingedampfte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man eine in Blättchen krystallisirende Säure, welche Eisenchlorid tief grün färbt; Protocatechusäure wird unter diesen Umständen auch aus Chinasäure erhalten.[1])

Betreffs der Umwandlung der Chinasäure in Hippursäure behauptete vor Kurzem Stadelmann[2]), dass sie im thierischen Organismus nur in sehr geringem Maasse statt habe, in directem Gegensatze zu den Resultaten von Lautemann, Matschersky, Meissner und Shepard. Freilich machte er seine Versuche nur an Hunden und Kaninchen. Für Hund und Katze hat Meissner aber schon längst nachgewiesen[3]), dass in ihrem Organismus jene Umwandlung nicht stattfindet, und was Kaninchen betrifft, so hat dieser Forscher ebenfalls gezeigt, dass wenn zu kleine Dosen — etwa täglich nur 1 Grm. — von chinasauren Salzen gegeben werden, keine Hippursäure resultirt. Auch geschwächte Organisation und äussere Umstände (erhöhte Lufttemperatur z. B.) führen erhebliche Schwankungen herbei. Meissner's aus ebenso zahlreichen, wie gründlichen Versuchen an Mensch, Ziege und Kaninchen gezogene Schlüsse dürften sich nicht so leicht umstossen lassen. Meissner und Andere

---

[1]) Weniger befriedigend war ein Versuch mit Jodphosphor. Aether entzog dem Reactionsgemisch eine harzige Masse, welche offenbar mehrere aromatische Säuren enthielt; durch heisses Wasser liess sich z. B. eine bei 171° schmelzende ausziehen, die in langen Nadeln sublimirte. Zu diesem Versuch ist offenbar nur die reine Säure geeignet, und ich hege keinen Zweifel, dass dann Benzoësäure resultiren wird; denn dass jene Säure im Heu nur ein der Chinasäure äusserst ähnliches Substitutionsderivat derselben sein sollte, hat von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

[2]) Archiv f. exp. Path. u. Pharmakologie **10**, 371.

[3]) „Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus", von Meissner und Shepard, Hannover 1866.

fanden, dass Heu nach Behandlung mit Wasser, ja nach Ausziehen mit verdünnter Kalilösung die Fähigkeit, Hippursäure zu liefern, noch in nicht geringem Maasse besitzt, es musste also noch ein anderer Körper vorhanden sein, und zwar ein in verdünnter Schwefelsäure löslicher; denn Weiske konnte durch eine solche Behandlung die Hippursäurequelle aus dem Heu völlig entfernen. Ich behandelte deshalb Heu, das einen Tag lang mit Wasser stehen geblieben war, mit einer verdünnten Schwefelsäure von 1,5 % Säuregehalt, und liess wieder einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen; es gelang mir aber nicht, in diesem Auszuge (welcher ebenfalls Pepton enthält) etwas Anderes in dieser Richtung zu finden, als noch einen Antheil jener mit Bleisuperoxyd Hydrochinon liefernden Säure, deren Gesammtcharakter dem der Chinasäure gleicht.

Schon Meissner vermuthete die Gegenwart eines in Wasser unlöslichen, durch Hydratation in Chinasäure übergehenden Körpers[1]) und glaubte, die Cuticula der Gramineen bestehe aus einem Gemenge von Cellulose mit demselben. Er wurde auf die Idee durch die Thatsache geführt, dass nach Chinasäure-Fütterung dieselben eigenthümlichen Krystalle[2]) aus dem Blute isolirbar sind, wie nach Fütterung mit der „Rohfaser" der Gramineen.

Es ist möglich, dass die Chinasäure durch Condensation und Wasserabspaltung die unlösliche Form annehmen könnte, etwa der Umwandlung des Zuckers in Stärkemehl analog, und dass die Mengen der löslichen und unlöslichen Form in verschiedenen Gräsern wechseln. Ich erhielt aus Avena pubescens bedeutend mehr der in Wasser löslichen Säure, als aus Poa pratensis.

Weiske vermuthete, dass die Hauptquelle der Hippursäure im Heu nicht in den Gramineen, sondern in den demselben beigemengten anderen Wiesenpflanzen zu suchen sei, da er besonders nach Fütterung mit Leontodon Taraxacum

---

[1]) Oben citirte Schrift, S. 178.

[2]) Die Natur derselben ist bis jetzt noch nicht festgestellt.

eine starke Hippursäurebildung beobachtete.[1]) Hierdurch wurde ich veranlasst, das officinelle Extractum Taraxaci einer Prüfung zu unterwerfen, und fand in der That in dem in Alkohol unlöslichen Antheil desselben neben peptonartigen Körpern Salze einer der Chinasäure sehr ähnlichen, wenn nicht damit identischen Säure vor.

Ich habe den wässrigen Auszug sehr eingehend nach Körpern der aromatischen Reihe durchsucht, begegnete aber nur noch einer Säure, welche hierher zu rechnen sein dürfte; dieselbe bildet ein in Wasser untersinkendes, langsam verharzendes Oel. Ihre Menge ist jedoch viel zu gering, als dass sie bei der Hippursäurebildung einen wesentlichen Einfluss haben könnte, selbst wenn die Umwandlung möglich wäre. Man erhält sie aus dem eingedampften Heuauszug durch Ansäuern[2]), Ausschütteln mit Aether und Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Wasser, wobei sie ungelöst bleibt, während Bernsteinsäure (wie früher erwähnt) in Lösung geht. Das Vorhandensein der letzteren hat deshalb einiges Interesse, weil Meissner sie stets im Blute und Harn der Herbivoren fand und sie ausschliesslich auf Kosten der Oxydation im Körper setzen zu müssen glaubte; ihre Menge beträgt circa 0,014 pCt. des lufttrocknen Heues. Das neutrale Barytsalz gab 53,5 pCt. Ba; verlangt: 54,1 pCt. Ba.

Berichtigungen.

Bd. **19.** S. 405 Z. 16 v. o. ist zu lesen Pisani statt Pisoni.
S. 425, 1. Tabelle, 6. Rubrik ist zu lesen 12,04 statt 12,01.
S. 432 Z. 8 v. o. ist zu lesen 0,09 statt 0,99.
S. 432, Tabelle, 1. Rubr. ist zu lesen unter 10^0 statt 10^0.
Bd. **20.** S. 47 Z. 3 v. o. ist zu lesen 100 Mgrm. statt 10 Mgrm.
S. 60 Z. 10 v. o. „ „ „ Rostrup statt Rastrup.
S. 67 Z. 16 v. o. „ „ „ 0,422 statt 0,432.

[1]) Zeitschr. f. Biologie, Bd. **12.**

[2]) Versetzt man das Extract mit Kali, so nimmt Aether eine geringe Menge einer amorphen, in Wasser schwer, in Säuren leicht löslichen Substanz auf, welche sich gegen Fällungsmittel wie ein Alkaloid verhält.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1879.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **19** und **20**.

Sachregister.

A.

Aetherschwefelsäuren, über die A. der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlehydrate (P. Claesson) **20,** 1.

Aethionsäure, über eine neue Bildungsweise der A. (P. Claesson) **19,** 253.

Aethylätherschwefelsäure (P. Claesson) **19,** 245.

Aethylenchlorsulfocyanid (J. W. James) **20,** 351. Oxydation des A. zu β-Chloräthylsulfonsäure **20,** 353.

Aethylsulfat, über A. (P. Claesson) **19,** 255.

Affinität, über die chemische A. (Guldberg u. Waage) **19,** 69.

Affinitätsbestimmungen, chemische A. (W. Ostwald) **19,** 468.

Alkalien, über die Einwirkung schmelzender A. auf einige aromatische Sulfonsäuren (P. Degener) **20,** 300; auf Phenolorthosulfonsäure **20,** 301; auf Phenolparasulfonsäure **20,** 309; auf Benzoldisulfonsäure **20,** 311.

Antiseptische Eigenschaften der Pyrogallussäure (V. Bovet) **19,** 445.

Antiseptische Wirkung der Säuren (N. Sieber) **19,** 433.

Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärme (F. Stohmann) **19,** 116.

Asparagin, aus Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) **20,** 397.

Atomvolume, über die specifischen Gewichte und At. der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde (Hermann) **19,** 172.

B.

Bacterien, giebt es B. oder deren Keime in den Organen gesunder lebender Thiere? (Nencki und Giacosa) **20,** 34.

Benzolkette, zur Synthese der geschlossenen B. (v. Richter) **20,** 205.

Biuret, Bildung von B. (E. Drechsel) **20,** 474.

Bleisäure, über Salze der B. (Seidel) **20,** 200.
Brenzkatechin, Bestimmung des B. (P. Degener) **20,** 320.
Bromopurpureokobaltsalze, über die B. (Jörgensen) **19,** 49.
Bromstyrol, über das B. (Barisch) **20,** 179.

C.

Calorimetrische Methode, eine c. M. (F. Stohmann) **19,** 115.
Cergruppe, über die specif. Gewichte und Atomvolume der Metalle der C. und ihrer Oxyde (Hermann) **19,** 172.
Chemische Valenz, die Lehre von der chem. V. und ihr Verhältniss zur elektrochemischen Theorie (A. Rau) **20,** 209.
Chloräthylsulfonsäure, über β-C. (James) **20,** 353.
Chlorkalk, Einwirkung von C. auf Aethylalkohol (Schmitt und Goldberg) **19,** 393.
Chlorlithium, Verbindungen des C. mit Alkoholen (S. E. Simon) **20,** 372.
Chlormagnesium, Verbindnngen des C. mit Alkoholen (S. E. Simon) **20,** 375.
Chloropurpureochromsalze, über die C. (Jörgensen) **20,** 105.
Chlorsulfonsäureäther, über C. (P. Claesson) **19,** 248; Einwirkung des C. auf Alkohol **19,** 249.
Chlorsulfonsäure, Einwirkung der C. auf Methylalkohol (P. Claesson) **19,** 240; Einwirkung der C. auf Aethylalkohol **19,** 245.
Cholalsäure, Darstellung der C. (G. Hüfner) **19,** 307.
Cholamid, über das C. (G. Hüfner) **19,** 306.
Chromammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der C. (S. M. Jörgensen) **20,** 105.
Chromate s. Sulfate.
Chromsaure Salze, über ch. S. (L. Schulerud) **19,** 36.
Cyanamid, zur Kenntniss des C. (G. Prätorius-Seidler) **19,** 399.
Cyanmelamidin aus Rhodanguanidin (Byk) **20,** 340.

D.

Decipium, neues Element im Samarskit (Delafontaine) **19,** 48.
Desoxalsäure, über die Constitution der D. (J. Klein) **20,** 146.
Dextrosetetraschwefelsäure (P. Claesson) **20,** 24; Dextrosetrischwefelsäure **20,** 26.
Diamidoanthrachinon, über das α-D. (H. v. Perger) **19,** 209.
Diazosalicylsäure (A. Goldberg) **19,** 361.
Dibenzyl, über die Einwirkung von Chlor auf D. (R. Kade) **19,** 461.
Dibrenzkatechin (Barth u. Schreder) **19,** 27.
Dibromsulfanilinsäure, Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf D. (Laar) **20,** 256.
Dichlorazophenol, über die Constitution des D. (R. Schmitt) **19,** 312.
Dichromsaure Salze, über d. S. (L. Schulerud) **19,** 36.
Dimethylsulfanilinsäure, Verhalten der D. gegen Fünffach-Chlorphosphor (Laar) **20,** 259.
Diphenole, über D. (L. Barth und J. Schreder) **19,** 22; α-Diphenol **19,** 24; β-Diphenol **19,** 28.
Dulcitanpenta- und Dulcittrischwefelsäure (P. Claesson) **20,** 15.

E.

Eiweissverbindungen, über die Darstellung krystallisirter E. (E. Drechsel) **19,** 331.
Eiweisszersetzung, über die E. in Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) **20,** 385.
Elektrolytische Versuche (E. Drechsel) **20,** 378.
Elemente, Untersuchungen über neue E. (Delafontaine) **19,** 47.
Epichlorhydrin, über einige Derivate der E. (Breslauer) **20,** 188; Einwirkung der Salpetersäure auf E. (v. Richter) **20,** 193.
Erythritmono- und tetraschwefelsäure (P. Claesson) **20,** 7.

F.

Fäulnissbacterien, über die chemische Zusammensetzung der F. (Nencki u. Schaffer) **20,** 443.

Farbstoff, über einen neuen F. aus Orthoamidophenol (G. Fischer) **19,** 317.

Ferdinandsbrunnquelle, chemische Untersuchung der F. zu Marienbad in Böhmen (Gintl) **20,** 356.

Formel, die empirische F. des Skatols (M. Nencki) **20,** 466.

G.

Gallenbestandtheile, über die Trennung einiger wichtiger G. von einander (G. Hüfner) **19,** 305.

Galle, zur Chemie der G. (G. Hüfner) **19,** 302.

Gasometer, ein vereinfachtes G. (G. Attenkofer) **19,** 335.

Glutaminsäure, aus Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) **20,** 394.

Glycerinmono-, Di- und Trischwefelsäure (P. Claesson) **20,** 4.

Glycocholsäure, Statistisches über die Secretion der G. (G. Hüfner) **19,** 302.

Glycolmonoschwefelsäure (P. Claesson) **20,** 2; Glycoldischwefelsäure **20,** 2.

H.

Harnstoffpalladiumchlorür, über H. (E. Drechsel) **20,** 469.

Hexamethylbenzol, über Entstehung von H. aus Aceton (H. Greene) **19,** 336.

Hippursäure, über die Quelle der H. im Harn der Pflanzenfresser (O. Loew) **19,** 309 und **20,** 476.

Holz, chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des H. (Th. Thomsen) **19,** 146.

Holzgummi, Darstellung des H. (Th. Thomsen) **19,** 159; Eigenschaften des H. **19,** 164.

I.

Isoäpfelsäure, über I. (Schmöger) **19,** 168.

J.

Jodsalicylsäure (Goldberg) **19,** 368.

K.

Ketonsäuren, zur Synthese der K. (Hofferichter) **20,** 195.

Kobaltammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der K. (Jörgensen) **19,** 49.

Kohlehydrate, über die Aetherschwefelsäuren der K. (P. Claesson) **20,** 17; Bemerkungen über die chemische Constitution der K. **20,** 31.

Kohlensäure, über die K. im Seewasser (H. Tornöe) **20,** 44.

Kürbiskeimlinge, über die Eiweisszersetzung in K. (Schulze und Barbieri) **20,** 385.

Kyanäthin, Notiz über K. (E. v. Meyer) **19,** 484.

L.

Leim, über das Verhalten aus L. und Kohlehydraten gegen Chromate unter dem Einfluss des Lichtes (J. M. Eder) **19,** 294.

Leucin, aus Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) **20,** 402.

Luft, über die im Seewasser enthaltene L. (H. Tornöe) **19,** 401.

M.

Malonsäure, Notiz über M. (H. v. Miller) **19,** 326.

Mannittri- und Hexaschwefelsäure (P. Claesson) **20,** 10; Mannittetraschwefelsäure **20,** 14.

Melamin aus Rhodanguanidin (Byk) **20,** 342.

Methylätherschwefelsäure (P. Claesson) **19,** 240.

Methylsulfat, über M. (P. Claesson) **19,** 243.

Mineralquelle, Untersuchung des Wassers der M. zu Rosheim im Elsass (Power) **19,** 223.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau (v. Richter) **20,** 146.

Monobromoxyphenylessigsäure (Fritzsche) **20,** 295.
Monobromzimmtsäuren, über die M. (Barisch) **20,** 173, 177.
Mykoproteïn, Zusammensetzung des M. (Nencki u. Schaffer) **20,** 455.

N.

Nickeloxyduloxyd, über die Existenz und Bildungsweise des N. (Baubigny) **19,** 46.
Nitroessigsäureäther, über N. (Forcrand) **19,** 487. (Lewkowitsch) **20,** 163.
Nitrofettsäuren, zur Darstellung von N. (Lewkowitsch) **20,** 159.
Nitropropionsäure, Darstellung der β-N. (Lewkowitsch) **20,** 169; Aethyläther der β-N. **20,** 167.
Nordmeerexpedition, Resultate der norwegischen N. (H. Tornöe) **19,** 401 und **20,** 44.

O.

Orthodiamidodiphenetol, über O. (R. Möhlau) **19,** 381, 383; Salze des O. **19,** 386.
Orthonitrooxyphenylessigsäure (Fritzsche) **20,** 283. Verhalten der O. gegen Reductionsmittel **20,** 288.
Oxyphenylessigsäure, über O., vorläufige Notiz (P. Fritzsche) **19,** 33; ausführliche Untersuchung **20,** 267; Salze der O. **20,** 273; Abkömmlinge derselben **20,** 277. Verhalten der O. gegen Salpetersäure (Fritzsche) **20,** 281.
Oxyphenylpropionsäure, über O., vorläufige Mittheilung (L. Saarbach) **19,** 175.
Oxypyromekazonsäure (H. Ost) **19,** 200.

P.

Parakomensäure, identisch mit Komensäure (H. Ost) **19,** 181.
Paranitrooxyphenylessigsäure (Fritzsche) **20,** 290; Verhalten der P. gegen Reductionsmittel **20,** 293.
Paraoxybenzoësäure, Bildung von P. aus Phenolnatron (H. Ost) **20,** 208.
Paraoxysalicylsäure, über P. (A. Goldberg) **19,** 359, 371.
Parathionsäure, Nichtexistenz der P. Gerhardt's (P. Claesson) **19,** 262.
Phenolglycolsäure, vortheilhafte Darstellung der P. (P. Giacosa) **19,** 396 (s. auch Oxyphenylessigsäure).
Phenylfumarsäure, über die P. (Barisch) **20,** 186.
Philippium, neues Element im Samarskit (Delafontaine) **19,** 47.
Phosphanilidsulfonverbindungen (Laar) **20,** 250.
Propiousäure, über einige Derivate der P. (B. Freytag) **20,** 380.
Pyrogalloltriglycolsäure, über die P. (P. Giacosa) **19,** 398.
Pyrogallussäure, über die antiseptischen Eigenschaften der P. (V. Bovet) **19,** 445.
Pyromekazonsäure (H. Ost) **19,** 203.
Pyromekonsäure, über die P. (H. Ost) vorläufige Notiz **19,** 34.
Pyromekonsäure, über die P. (H. Ost) (erste Abhandlung) **19,** 177. Salze der P. **19,** 183. Abkömmlinge der P. **19,** 189.

R.

Resorcin, Methoden zur titrimetrischen Bestimmung des R. (P. Degener) **20,** 322.
Rhodanguanidin, über Entschwefelung des R. (S. Byk) vorläufige Notiz **19,** 174; ausführliche Abhandlung **20,** 328.

S.

Säuren, über die antiseptische Wirkung der S. (N. Sieber) **19,** 433.
Salicylsäure, über den Nachweis der S. im Biere (Blas) **19,** 43.
Schwefel, über die Gewinnung von S. aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff (Stingl und Morawski) **20,** 76.

Schwefelkohlenstoff, Einwirkung des Trimethylamins auf S. (Bleunard) **19**, 41.
Schwefelmetalle, Bildungswärme der S. (J. Thomsen) **19**, 1.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung von S. auf schweflige Säure, bei Gegenwart von Salzen (Stingl und Morawski) **20**, 84.
Selenate s. Sulfate.
Skatol, die empirische Formel des S. (M. Nencki) **20**, 466.
Spaltpilze, über die Lebensfähigkeit der S. bei fehlendem Sauerstoff (M. Nencki) **19**, 337 und (Gunning) **20**, 434.
Spec. Gewichte, über die sp. G. und Atomvolume der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde (Hermann) **19**, 172.
Sulfanilinsäure, Beiträge zur Kenntniss der S. (C. Laar) **20**, 242; Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf S. **20**, 250. Oxydation der S. durch übermangansaures Kali (Laar) **20**, 264.
Sulfate, Untersuchungen über die Volumconstitution der S., Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe (H. Schroeder) **19**, 266.
Sulfate, über die neutralen und sauren S. des Methyl- und Aethylalkohols (P. Claesson) **19**, 231.
Sulfurylchlorid, über die Einwirkung des S. auf Alkohole (P. Behrend) **20**, 382.

T.

Thermochemische Untersuchungen: XXIX. Bildungswärme der Schwefelmetalle (J. Thomsen) **19**, 1.
Traubensäure aus Desoxalsäure (J. Klein) **20**, 156.
Trichloracetyl-bromid und -cyanid (Hofferichter) **20**, 196; Trichloracetylcarbonsäure **20**, 198.
Trimethylamin, Einwirkung des T. auf Schwefelkohlenstoff (Bleunard) **19**, 41.
Tyrosin, aus Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) **20**, 401.

U.

Unterschwefelsäure, über die Zusammensetzung und Basicität der U. (H. Kolbe) **19**, 485.

V.

Volumconstitution, Untersuchungen über die V. der Sulfate, Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe (H. Schroeder) **19**, 266.

W.

Wärmebindung, über die W. beim Lösen von Chlorkalium in Wasser (v. Rechenberg) **19**, 143.
Weinöl, zur Kenntniss des W., vorläufige Notiz (E. Hartwig) **19**, 176.
Wismuth, Verhalten des arsenhaltigen W. gegen Salpetersäure (R. Schneider) **20**, 418.
Wismuthoxyd, Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren W. (R. Schneider) **20**, 418, 429.

Z.

Zinn, einige Beobachtungen über die graue Modification des Z. (A. Schertel) **19**, 322.

Autorenregister.

A.

Attenkofer, G., ein vereinfachtes Gasometer **19,** 335.

B.

Barbieri, J. und Schulze, E., s. Schulze und Barbieri.

Barisch, F., über die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure (s. auch v. Richter) **20,** 173.

Barth, L. und Schreder, J., über Diphenole **19,** 22.

Baubigny, H., über die Existenz und Bildungsweise des Nickeloxyduloxyds **19,** 46.

Behrend, P., über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole (in Erwiderung auf Versuche von Herrn P. Claesson) **20,** 382.

Blas, M., über den Nachweis von Salicylsäure im Biere **19,** 43.

Bleunard, A., über die Einwirkung von Trimethylamin auf Schwefelkohlenstoff **19,** 41.

Bovet, V., über die antiseptischen Eigenschaften der Pyrogallussäure **19,** 445.

Breslauer, M., über einige Derivate des Epichlorhydrins (s. auch v. Richter) **20,** 188.

Byk, S., Entschweflung von Rhodanguanidin; vorläufige Mittheilung **19,** 174.

—, über Entschwefelung von Rhodanguanidin (Abhandlung) **20,** 328.

C.

Claesson, P., über die neutralen und sauren Aether des Methyl- und Aethylalkohols **19,** 231.

—, über die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Constitution der letzteren **20,** 1.

D.

Degener, P., über die Einwirkung schmelzender Alkalien auf einige aromatische Sulfonsäuren **20,** 300.

Delafontaine, M., Untersuchungen über neue Elemente **19,** 47.

Drechsel, E., über die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen; vorläufige Mittheilung **19,** 331.

—, elektrolytische Versuche; vorläufige Mittheilung **20,** 378.

—, über Harnstoffpalladiumchlorür **20,** 469.

E.

Eder, J. M., über das Verhalten von Leim und Kohlehydraten etc. gegen Chromate unter dem Einfluss des Lichtes **19,** 294.

F.

Fischer, G., über einen neuen Farbstoff aus Orthoazophenol **19,** 317.

Forcrand, über Nitroessigsäureäther **19,** 487.

Freytag, B., über einige Derivate der Propionsäure; vorläufige Mittheilung **20,** 380.

Fritzsche, P., über Oxyphenylessigsäure; vorläuf. Notiz **19,** 33.

—, über Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömmlinge **20,** 267.

G.

Giacosa, P., vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure **19,** 396.

Giacosa, P. und Nencki, M., s. Nencki und Giacosa.

Gintl, W. F., chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunnquelle zu Marienbad in Böhmen **20,** 356.

Goldberg, A., über Paraoxysalicylsäure **19,** 359.

Goldberg, A. und Schmitt, R., s. Schmitt, R. u. Goldberg, A.

Greene, H., über die Entstehung von Hexamethylbenzol aus Aceton **19,** 336.

Guldberg, C. M. und Waage, P., über die chemische Affinität **19,** 69.

Gunning, J. W., über die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff **20,** 434.

H.

Hartwig, E., zur Kenntniss des Weinöls; vorläufige Mittheilung **19,** 176.

Hermann, R., über die specifischen Gewichte und Atomvolume der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde **19,** 172.

Hofferichter, P., zur Synthese der Ketonsäuren (s. auch v. Richter) **20,** 195.

Hüfner, G., zur Chemie der Galle **19,** 302.

J.

James, J. W., über Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chloräthylsulfonsäure **20,** 351.

Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen: II. Ueber die Bromopurpureokobaltsalze **19,** 49.

—, Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen: I. Ueber die Chloropurpureochromsalze **20,** 105.

K.

Kade, R., über die Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl **19,** 461.

Klein, J., über die Constitution der Desoxalsäure (s. auch v. Richter) **20,** 146.

Kolbe, H., über die Zusammensetzung und Basicität der Unterschwefelsäure **19,** 485.

L.

Laar, C., Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure **20,** 242.

Lewkowitsch, J., zur Darstellung von Nitrofettsäuren (s. auch v. Richter) **20,** 159.

Loew, O., über die Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser **19,** 309 und **20,** 476.

M.

v. Meyer, E., Notiz über Kyanäthin **19,** 484.

v. Miller, H., Notiz über Malonsäure **19,** 326.

Möhlau, R., über Orthodiamidodiphenetol **19,** 381.
Morawski, Th. und Stingl, J., s. Stingl und Morawski.

N.

Nencki, M., über die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff **19,** 337.
Nencki, M. und Giacosa, P., giebt es Bacterien oder deren Keime in den Organen gesunder lebender Thiere? **20,** 34.
Nencki, M. und Schaffer, F., über die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien **20,** 443.
Nencki, M., die empirische Formel des Skatols **20,** 466.

O.

Ost, H., über die Pyromekonsäure; vorläufige Notiz **19,** 34.
—, über die Pyromekonsäure (erste Abhandlung) **19,** 177.
—, Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Phenolnatron **20,** 208.
Ostwald, W., chemische Affinitätsbestimmungen (erste Abhandlung) **19,** 468.

P.

von Perger, H., über das α-Diamidoanthrachinon **19,** 209.
Power, Fr. B., Untersuchung des Wassers der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass **19,** 223.
Prätorius-Seidler, G., zur Kenntniss des Cyanamids; vorläufige Mittheilung **19,** 399.

R.

Rau, A., die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur elektrochemischen Theorie (historisch-kritische Studie) **20,** 209.
v. Rechenberg, über die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser **19,** 142.
v. Richter, V., Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau **20,** 146.
—, Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin **20,** 193.
—, zur Synthese der geschlossenen Benzolkette **20,** 205.

S.

Saarbach, L., über Oxyphenylpropionsäure; vorläufige Notiz **19,** 175.
Schaffer, F. und Nencki, M., s. Nencki und Schaffer.
Schertel, A., einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinns **19,** 322.
Schmitt, R., über die Constitution des Dichlorazophenols **19,** 312.
Schmitt, R. und Goldberg, A., über die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol **19,** 393.
Schmöger, M., über Isoäpfelsäure **19,** 168.
Schneider, R., über das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds **20,** 418.
Schreder, J. und Barth, L., über Diphenole **19,** 22.
Schroeder, H., Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe **19,** 266.
Schulerud, L., über chromsaure und dichromsaure Salze **19,** 36.
Schulze, E. und Barbieri, J., über die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen **20,** 385.
Seidel, O., über Salze der Bleisäure (s. auch v. Richter) **20,** 200.
Sieber, N., über die antiseptische Wirkung der Säuren **19,** 433.
Simon, S. E., über die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen **20,** 371.

Stingl, J. und Morawski, Th., über die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff **20**, 76.
Stohmann, F., eine calorimetrische Methode **19**, 115.

T.

Thomsen, J., thermochemische Untersuchungen: XXIX. Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle **19**, 1.
Thomsen, Th., chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes **19**, 146.
Tornöe, H., Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition: I. Ueber die im Seewasser enthaltene Luft **19**, 401.
—, Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition: II. Ueber die Kohlensäure im Seewasser **20**, 44.

W.

Waage, P. und Guldberg, C. M., über die chemische Affinität **19**, 69.

Fig 1a

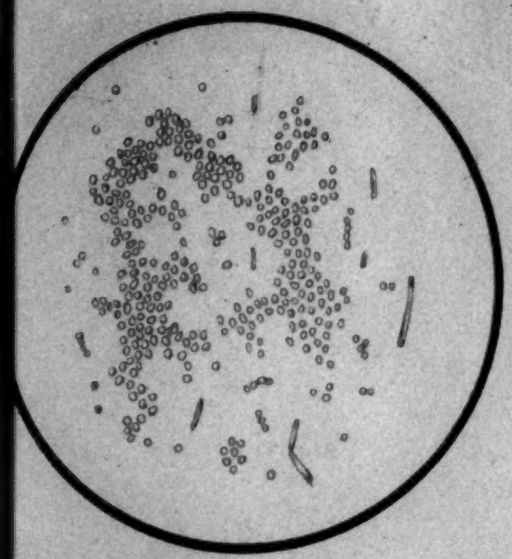


Fig 1b

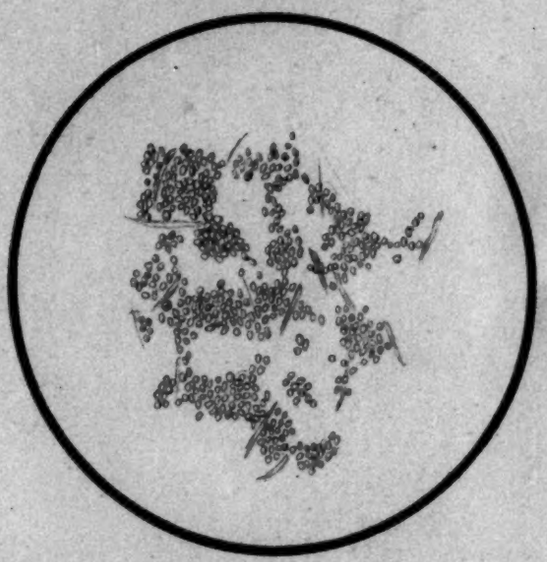
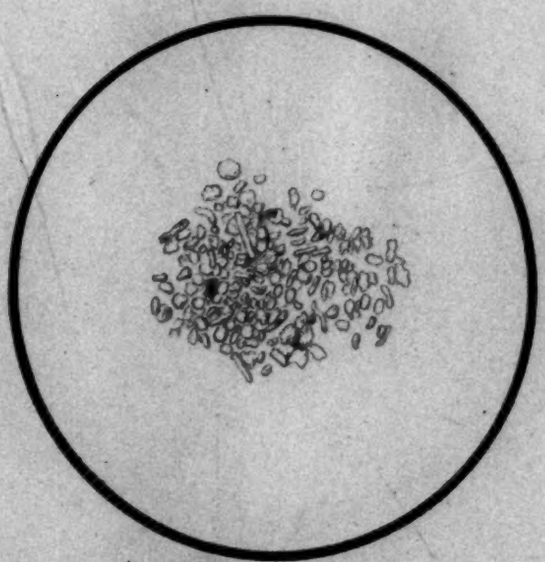


Fig 2.



v. Eschebach & Schäfer, Leipzig